

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
G. BODLÄNDER-Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-
Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,
F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal,
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,
H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen, A. PICCINI-
Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-
Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London und anderen
Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.

Einundvierzigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1904.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. August 1904.

	Seite
F. W. KÜSTER und R. KREMANN, Über die Hydrate der Salpetersäure. Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann. Mit 8 Figuren im Text	1
HERMANN GROSSMANN und HANS KRÄMER, Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren . . .	43
A. GUTBIER, Notiz, betreffend eine Reaktion des Ferrocyankaliums . . .	61
C. HOITSEMA, Die Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen. Mit 1 Figur im Text	63
B. M. MARGOSCHES, Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats. I. Mit- teilung	68
N. v. WITTORFF, Das Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO. Mit 5 Figuren im Text	85
HANS EULER, Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs	93
R. J. MEYER, Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkali- doppelkarbonate. Mit 1 Figur im Text	97
N. CASTORO, Zur Darstellung kolloidaler Metalle	126
W. BONSDORFF, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers. Mit 8 Figuren im Text	132

Heft 2.

Ausgegeben am 22. September 1904.

RICHARD LUCAS, Gleichgewichte zwischen Silbersalzen	193
FRANZ RUSS, Über Tonerdehydrat. Mit 2 Figuren im Text	216
ARTHUR ROSENHEIM und ISSER DAVIDSOHN, Über die Bildung von Komplex- salzen bei Thiosäuren. Die thioglykolsauren Salze	231
A. SIEMENS, Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen	249
A. C. CHRISTOMANOS, Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid. Mit 1 Figur im Text	276

	Seite
A. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN, Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens	291
A. C. CHRISTOMANOS, Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen	305
W. HERZ und M. KOCH, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen I. Mit 1 Figur im Text	315
PAUL ROHLAND, Über das Faulen der Tone	325

Heft 3.

Ausgegeben am 8. Oktober 1904.

F. KUNSCHERT, Untersuchung komplexer Zinksalze	337
F. KUNSCHERT, Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyankalium	359
J. KOPPEL, Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate Mit 2 Figuren und 2 Tafeln im Text	377
F. HABER und ST. TOLLOCZKO, Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Verände- rungen bei festen Stoffen. Mit 5 Figuren im Text	407
P. MELIKOFF und P. KASANETZKY, Über die Konstitution der Fluorvanadin- verbindungen	442
A. GUTBIER, Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quan- titativen Bestimmung von Selen und Tellur.	448
LEROY W. MCCAY und WILLIAM FOSTER, Über die Trisulfoxyarsensäure .	452
F. W. KÜSTER, Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch	474

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 41.

Über die Hydrate der Salpetersäure.

Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann.

Von

F. W. KÜSTER und R. KREMANN.

Mit 8 Figuren im Text.

Vor einigen Jahrzehnten, als die Kenntnis allgemeinerer Gesetzmäßigkeiten in der Chemie noch gering war und diese geringe Kenntnis zudem nur bei wenig Forschern Beachtung fand, konnten die Chemiker ziemlich souverän bei der Deutung der Resultate ihrer Experimentaluntersuchungen vorgehen. So ereignete es sich besonders häufig, daß Mischungen verschiedener Stoffe, flüssige wie feste, als Verbindungen angesprochen und ausgegeben wurden, wenn nur unter gewissen, oft recht eng umgrenzten Bedingungen Systeme erhalten wurden, deren quantitative Zusammensetzung mit den Forderungen der Stöchiometrie einigermaßen in Einklang zu bringen waren. Als Überbleibsel dieser wenig kritischen Zeit finden wir dann noch, auch in den neueren großen Handbüchern der anorganischen Chemie, zahlreiche „Verbindungen“ aufgeführt, die schon bei oberflächlicher Prüfung ihrer Existenzbedingungen sofort erkennen lassen, daß sie unmöglich chemische Individuen sein können. Das Hauptkontingent zu diesen „Verbindungen“ haben wohl die isomorphen Mischungen gestellt, von denen ja sehr zahlreiche durch geschickte Kombination der Mutterlaugen nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt erhalten werden können. Aber das ist anders geworden. Die Kenntnisse in der allgemeinen Chemie sind gewaltig vertieft und sie sind weitgehend in die Rüstkammern vieler Chemiker eingedrungen, und so zeigt sich denn als eine erfreuliche Folge dieser geänderten Verhältnisse, daß falsche Deutungen

von Tatsachen in unserer Wissenschaft immer seltener werden, daß falsche Deutungen früherer Zeiten immer zahlreicher Berichtigung finden. Das läßt sich ganz besonders gut verfolgen an der Lehre von den „Hydraten“ unserer gewöhnlichsten Säuren, z. B. der Salpetersäure.

Es war schon lange bekannt, daß Salpetersäuren verschiedenster Verdünnung beim fortgesetzten Destillieren in eine Säure ganz bestimmter Konzentration und den überschießenden Bestandteil zerlegt werden können. Diese Säure ganz bestimmter Konzentration verhält sich in mancher Hinsicht wie eine chemische Verbindung, namentlich siedet sie, wie aus ihrer Entstehung sich ergibt, bei konstanter Temperatur und mit konstanter Zusammensetzung. Man hat deshalb diese Säure auch lange Zeit für eine chemische Verbindung gehalten, und zwar schrieb ihr MITSCHERLICH die Formel $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BINEAU aber die Formel $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu. Diese verschiedenen Formeln erklären sich aus der Tatsache, daß es nicht leicht ist, bei Wiederholung der Versuche immer wieder Säuren gleicher Zusammensetzung zu erhalten, und daß verschiedene äußere Bedingungen deutlich verschieden zusammengesetzte Säuren ergeben.

Als nun gar H. E. ROSCOE¹ zeigte, daß sich die Zusammensetzung der konstant siedenden Säure kontinuierlich und in ganz gesetzmäßiger Weise mit Druck und Temperatur ändert, liefs man die Lehre von dem konstant siedenden „Hydrat“ der Salpetersäure fallen. Es war ja auch gar nicht nötig, ein derartiges Hydrat anzunehmen, da sowohl die Erfahrung als auch die Fortentwicklung der Theorie in vollständiger Übereinstimmung zeigten, daß zwei flüchtige, miteinander mischbare Stoffe unter gewissen Bedingungen Gemische geben, die konstant und unverändert siedend müssen, auch wenn die Komponenten sich nicht miteinander verbinden.

Bei dieser Sachlage hätte man glauben sollen, daß die Frage derartiger Säurehydrate endgültig erledigt sei, zumal die Verhältnisse auch schon in den elementarsten Lehrbüchern sachgemäß dargestellt zu werden pflegten. Es zeigte sich aber, daß dem doch noch nicht so ist, denn in seinem „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ sagt H. ERDMANN² von der konstant siedenden Salpetersäure: „Zweifelloos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung $\text{N}(\text{OH})_5$, welche bei höherer Temperatur unter Wasser-

¹ *Ann. d. Chem.* 116, 204—212.

² 1. Auflage S. 177.

abgabe teilweise zerfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint diese Verbindung $\text{N}(\text{OH})_5$ beständig zu sein, denn wenn man durch wässrige Salpetersäure bei 15° trockene Luft durchleitet, so geht je nach der Konzentration stärkere oder schwächere Säure durch Verdunstung fort und es hinterbleibt in jedem Falle eine Säure mit 64% Salpetersäure. Für $\text{N}(\text{OH})_5$ berechnen sich 63.63% HNO_3 .“

Die Annahme, daß bei gewöhnlicher Temperatur in der verdünnten Salpetersäure die Verbindung $\text{N}(\text{OH})_5$ vorliege und beständig sei, ist nun einerseits durch nichts wahrscheinlich gemacht, andererseits aber streitet gegen sie so ziemlich alles, was wir über die Eigenschaften der verdünnten Salpetersäuren wissen. Die zitierte Darstellung ERDMANNs erfuhr deshalb anläßlich von Besprechungen seines Lehrbuches beiläufig eine kritische Beleuchtung durch W. OSTWALD¹ und den einen von uns,² was ERDMANN jedoch nicht hinderte, seine unhaltbaren Ansichten auch in der zweiten und dritten Auflage des fraglichen Buches wortgetreu zu wiederholen.

Die Gründe, welche man bisher für die Existenz einer Orthosalpetersäure von der Formel $\text{N}(\text{OH})_5$ ins Treffen geführt hat, sind höchst fadenscheinig, stellenweise geradezu komisch wirkend, wie z. B. die Formulierung des mit vier Molekeln Wasser kristallisierenden Calciumsalzes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als $(\text{HO})_4-\text{N}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{N}(\text{OH})_4$. ERDMANN scheint das Unzulängliche der bisher von anderen angeführten Gründe selbst empfunden zu haben, denn er ist vor kurzem mit einer Experimentaluntersuchung hervorgetreten³, durch welche er den Existenzbeweis nicht nur für die Orthosalpetersäure $\text{N}(\text{OH})_5$, sondern auch noch für andere Salpetersäurehydrate erbracht zu haben glaubt. Da diese „Resultate“ inzwischen schon von kritisch nicht sehr glücklich veranlagten Autoren übernommen worden sind, so ist es wohl an der Zeit, die ERDMANNsche Arbeit etwas näher zu beleuchten, ehe sie noch mehr Verwirrung anrichtet.

Einleitend stellt ERDMANN für die Stoffe, welche durch Addition von ein bis fünf Molen Wasser an ein Mol Stickstoffpentoxyd entstehen sollen, die Konstitutionsformeln $\text{O}_2\text{N}-\text{OH}$; $\text{O}[\text{NO}(\text{OH})_2]_2$; $\text{ON}(\text{OH})_3$; $\text{O}[\text{N}(\text{OH})_4]_2$ und $\text{N}(\text{OH})_5$ auf. Diese Formeln lassen uns darüber nicht im Zweifel, daß der Verfasser in diesen Stoffen

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1899), 382.

² *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 74.

³ *Z. anorg. Chem.* 32, 431—436.

eigentliche chemische Verbindungen sieht und nicht etwa „Hydrate“ im Sinne der mit Wasser kristallisierenden Salze. Es müßte also z. B. die Säure $\text{ON}(\text{OH})_3$ eine dreibasische Säure sein, wie die Orthosalpetersäure. Dieser Punkt ist wohl zu beachten, denn es wird sich zeigen, daß die Salpetersäure zwar „Hydrate“ im Sinne der mit Wasser kristallisierenden Salze bildet (Molekularverbindungen), daß aber Verbindungen mit Wasser im Sinne ERDMANNs durch nichts angedeutet werden, also auch nicht existieren.

Zuerst führt ERDMANN Gründe an, welche andere vor ihm für die Existenz der Orthosalpetersäure ins Treffen geführt haben. Er gibt an, BERTHELOT¹ habe die Orthosalpetersäure aus den Mischungswärmen von Wasser mit Salpetersäure erschlossen. Wer sich etwas eingehender mit der Frage beschäftigt hat, wie weit man aus Unregelmäßigkeiten von Mischungswärmen auf die Existenz von chemischen Verbindungen schließen kann, weiß, wie unsicher derartige Schlüsse an sich sind. Er wird also den Schluß BERTHELOTS an sich schon nicht sehr hoch bewerten, zumal doch zur Genüge bekannt ist, daß gerade dieser Forscher mit derartigen Schlüssen oft nicht das Richtige getroffen hat. Nun kommt aber noch dazu, daß die Resultate THOMSENS,² der auf diesem Gebiete nicht minder Autorität ist, den Resultaten BERTHELOTS direkt widersprechen, so daß BERTHELOTS an sich schon sehr unsicherer Schluß jede Beweiskraft verliert. JULIUS THOMSEN sagt nämlich l. c. ausdrücklich: „Die Verdünnungswärme der Salpetersäure zeigt eine durchaus kontinuierliche Funktion von 0 bis 5 Mol Wasser; auch hier läßt sich durchaus keine Spur von Unregelmäßigkeiten, die auf Hydratbildungen in der Lösung deuten könnten, beobachten.“ Wir haben aber noch andere, sehr gewichtige Bedenken gegen die Schlüsse BERTHELOTS zu erheben. BERTHELOT hat überhaupt für seine Versuche keine reine Salpetersäure verwendet, denn er gibt ihren Schmelzpunkt zu -47° an, reine Salpetersäure aber schmilzt, wie wir unten zeigen werden, bei -41.3° . BERTHELOTS Säure enthielt Fremdstoffe, vermutlich Zersetzungsprodukte und Wasser, die Resultate wurden dadurch unzuverlässig.

Weiter führt ERDMANN als Stütze seiner Ansicht an, daß J. WISLICENUS³ aus den Versuchen ROSCOES geschlossen habe, die

¹ *Compt. rend.* 78, 761.

² *Thermochem. Unters.* 3, 10.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 972.

Orthosalpetersäure sei bei niederer Temperatur beständig. Was WISLICENUS hier vor 32 Jahren geschlossen hat, würde er in Hinblick auf die Riesenfortschritte, welche die allgemeine Chemie seitdem gemacht hat, heute selbst nicht mehr anerkennen, und er würde sicherlich protestieren, daß seine damalige Ansichtsäußerung in der Weise zitiert wird. Wir wissen vielmehr, daß die ersten Autoritäten der allgemeinen Chemie die Versuche ROSCOES heute ganz anders deuten. Ferner führt ERDMANN als Beweis für die Existenz der Orthosalpetersäure das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ an. „Die Konstitution dieses sauren orthosalpetersauren Calciums konnte aus dem molekularen Lichtbrechungsvermögen erschlossen werden.“ Dieses Zitat bezieht sich auf eine Arbeit KANONNIKOFFS¹, welcher an der betreffenden Stelle sagt: „Interessant sind DAMIEUS Untersuchungen über Calciumnitrat. Er bestimmte die Dichtigkeit und den Brechungsexponenten einer Verbindung dieser Substanz mit Kristallwasser $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ihre kristallinische Struktur nur bei niederer Temperatur bewahrend, schmilzt diese Verbindung schon bei der gewöhnlichen in ihrem Kristallwasser und wurde in diesem Zustande von DAMIEU untersucht.“ Das Ergebnis war für $P \frac{n_a - 1}{\delta} = 62.81$, während sich unter der Voraussetzung, daß das molekulare Lichtbrechungsvermögen eine additive Eigenschaft sei, 61.81 berechnet. Hierdurch wird die Annahme, daß das fragliche Salz das saure Salz der Orthosalpetersäure sei, nicht gestützt, wie ja denn auch KANONNIKOFF selbst das Salz ausdrücklich als Calciumnitrat mit Kristallwasser bezeichnet! Ferner sieht ERDMANN in der Existenz der Diacetylverbindung $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{N}(\text{OH})_3$ einen Beweis für die Existenz der Orthosalpetersäure, während es doch nur ein Beweis für die Existenzmöglichkeit ist. Man könnte sonst mit demselben Recht sagen, daß durch die Existenz der Orthokohlensäureester die Existenz der Orthokohlensäure bewiesen sei.

Nach einer Bemerkung allgemeiner Art, die sich gegen OSTWALD² und den einen von uns richtet und auf die wir weiter unten noch zurückkommen, beschreibt nun ERDMANN eigene Versuche, aus denen die Existenz der Orthosalpetersäure und anderer mehrbasischer Salpetersäuren hervorgehen soll.

¹ Journ. prakt. Chem. 31 (1885), 340.

² W. OSTWALD hat mir die Richtigstellung der ERDMANNschen Angaben freundlichst allein überlassen. F. W. K.

Orthosalpetersäure $\text{N}(\text{OH})_5$.

Die Orthosalpetersäure soll nur unterhalb -15° vollkommen beständig sein. Ein viertel Jahr früher gab ERDMANN in der 3. Auflage seines Lehrbuches an, daß sie unter $+15^\circ$ beständig sei. Als Beweis werden Verdunstungsversuche bei -15° angeführt. Säuren, welche konzentrierter sind, als die Orthosäure, sollen sich bei dieser Temperatur durch Verdunstung verdünnen, solche, die verdünnter sind, sollen sich konzentrieren. Da bei -15° die Dampftension der Säuregemische natürlich sehr klein ist, so muß man die Säuren sehr lange der Verdunstung aussetzen, um durch Analyse Sicherheit über das zu erlangen, was eigentlich fortgeht. Es ist kostspielig, mühsam und schwierig, tagelang die Temperatur von -15° und den Unterdruck von 600 mm konstant zu halten, die Resultate sind zudem von Zufälligkeiten in hohem Grade abhängig. Im Hinblick auf die recht schwierig so lange genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen wäre es wohl angemessen gewesen, wenn ERDMANN die Einzelheiten seiner Versuche wenigstens so weit mitgeteilt hätte, daß man sich ein Bild von deren Beweiskraft hätte machen können. Statt dessen führt er nur an, daß bei einem Versuche eine Säure von 62.72 % sich durch Verdunsten auf 63.75 % konzentrierte. Ob die Säure bei weiterem Verdampfen konstant blieb, wie viel überhaupt verdampft wurde, wird nicht angegeben, vor allem aber fehlt der entgegengesetzte Versuch, die Verdünnung konzentrierterer Säure durch Verdampfen. Man kann es deshalb dem Leser nicht übel nehmen, wenn er dem Versuch etwas mißtrauisch gegenübersteht, denn für so unwahrscheinliche Resultate, wie das Vorliegende darf man füglich einwandsfreiere Belege verlangen. Es wird sich dann auch sofort zeigen, daß das Mißtrauen gegen ERDMANNs einen Versuch durchaus berechtigt ist.

Wir haben etwa 50 Einzelversuche durchgeführt, indem wir Säuren von 61.76 bis 77.78 % Salpetersäure in einem trocknen Luftstrome bei -15° und 60 cm Minderdruck zum Verdampfen brachten. Die Einzelversuche dauerten 1—3 Tage. Die Mehrzahl der Versuche wurde so ausgeführt, daß das untersucht wurde, was die Luft aus je 50 ccm der fraglichen Säure mit fortführte, die sich in einer gläsernen Absorptionsschleife befand. Bei einer kleineren Anzahl von Versuchen wurde aber die rückständige Säure untersucht, bei welchen Versuchen natürlich wegen der äußerst langsamen Verdampfung bei -15° nur kleinere Säuremengen (etwa 2 ccm) verwendet werden konnten.

Was nun zunächst die Säure anbetrifft, die für die Versuche verwendet wurde, so wurde sie in bekannter Weise durch Destillation von Salpeter mit überschüssiger Schwefelsäure gewonnen. Die so gewonnene Säure ist bekanntlich noch nicht rein, sie kann auch nach unserer Erfahrung durch keine der bisher beschriebenen Methoden ganz rein erhalten werden, und wenn sie ganz rein war,

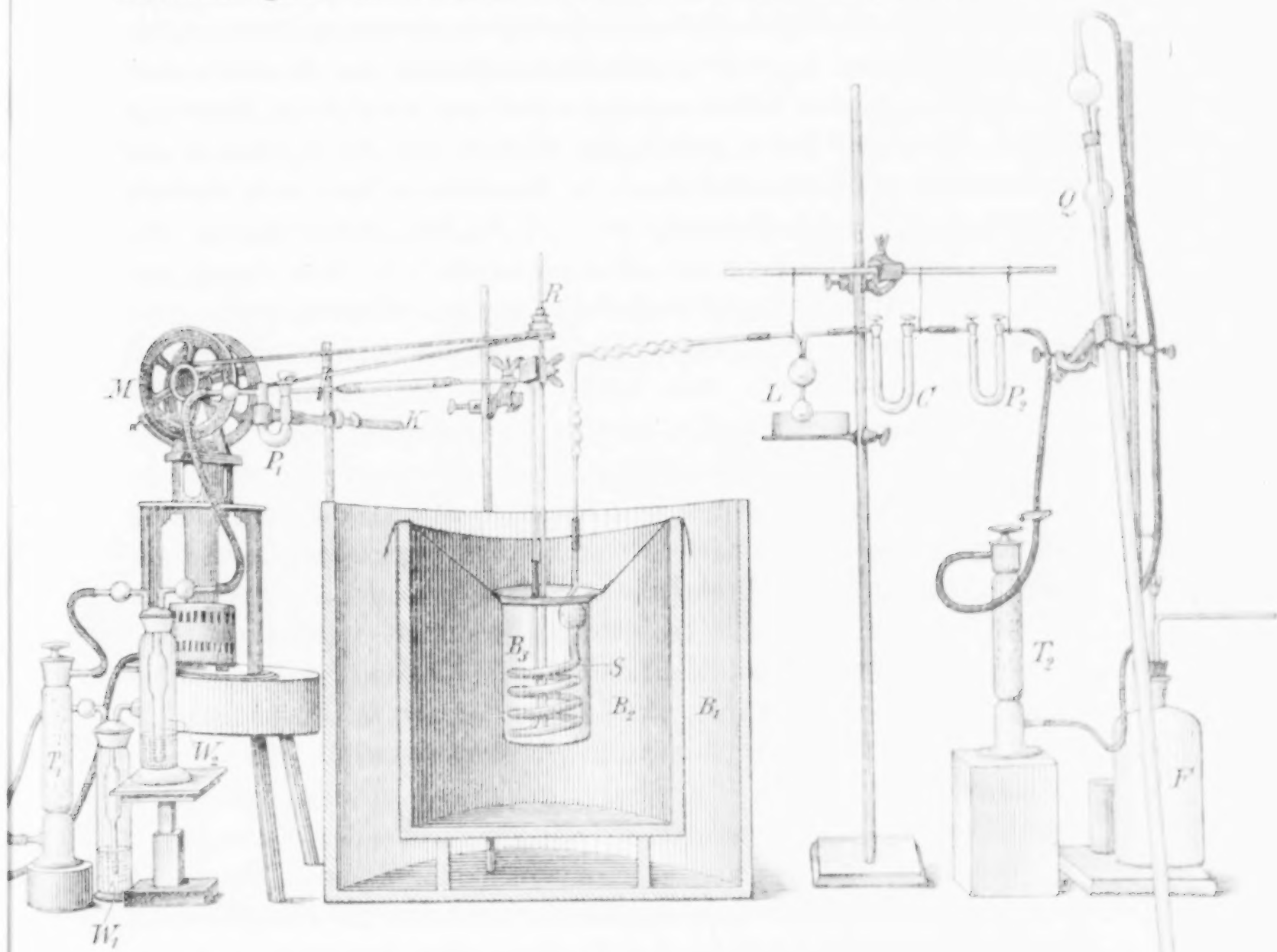


Fig. 1.

so enthält sie doch nach kurzer Zeit schon wieder Zersetzungsprodukte. Man kann nun aber Salpetersäure ohne Mühe absolut rein dadurch erhalten, daß man sie wiederholt bis auf einen kleinen Rest gefrieren läßt und die Mutterlauge absaugt. Der nach mehrfacher Wiederholung der Operation bei -41.3° konstant werdende Gefrierpunkt zeigt an, daß die Säure rein ist. BERTHELOT gibt an, daß die reine Säure bei -47° kristallisiert, eine Zahl die zeigt, daß BERTHELOTS „reine“ Säure noch recht unrein war. Auf die

Eigenschaften der reinen Salpetersäure werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

Der Apparat, in welchem die in bestimmter Weise mit Wasser verdünnten Säuren zum Verdampfen gebracht wurden, war folgendermaßen zusammengesetzt (vergl. die Fig. 1). Ein Holzbottich B_1 von etwa 90 Liter Inhalt war außen herum mit einer dicken Lage Watte umgeben. Der Bottich wurde täglich mehrmals, je nach der Außentemperatur 2—4 Mal, mit Kältemischung aus Kochsalz und Eis gefüllt. In der Kältemischung stand ein emallierter Eisentopf B_2 von 20 Liter Inhalt, gefüllt mit Wasser und Ammoniumchlorid im Verhältnis des Kryohydrats. Die Temperatur hielt sich deshalb in diesem Eisentopf dauernd auf -17° , dem Schmelzpunkt des Ammoniumchloridkryohydrats, das je nach der Einwirkung der äußeren Kältemischung abwechselnd langsam teilweise gefror oder teilweise schmolz. In diesem Kryohydrat stand nun wieder ein Becherglas B_3 von etwa zwei Litern Inhalt mit verdünntem Alkohol, der unter dem Einfluss des Ammoniumkryohydrates und der von oben her zustrahlenden Wärme eine konstante Temperatur von $-15 \pm 0.5^\circ$ zeigte. Die beiden äußeren Gefäße mit Kältemischung und Kryohydrat waren nach oben hin durch mehrfache Deckel gut isoliert, während das Becherglas mit Alkohol nach oben hin offen war und durch einen mit ruhender, kalter Luft angefüllten Luftschacht von etwa 20 cm Höhe mit der Zimmerluft in Verbindung stand. Der Alkohol wurde durch einen vermitteltst Heißluftmotor M angetriebenen Rührer R ständig gut durchgemischt. In dem so auf ganz gleichmäßiger Temperatur erhaltenen Alkohol stand nun eine Glasröhrenschlange S mit der zu untersuchenden Säure.

Die Luft, welche mit einer Wasserstrahlluftpumpe durch die Säure hindurchgesaugt wurde, passierte zunächst eine Waschflasche W_1 mit konzentrierter Natronlauge, dann einen Trockenturm T_1 mit Chlorcalcium, eine Flasche W_2 mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich ein U-Rohr P_1 mit Phosphorpentoxyd. Hier hinter folgte eine Kapillare K , die so gewählt war, daß die Luftblasen einzeln durch die Säure der sich hier anschließende Glasschlange S perlten. Die Kapillare war an beiden Seiten durch Wattebüsche vor dem Eindringen von Staub geschützt, wodurch der Luftstrom dauernd ganz konstant erhalten bleibt. Der nunmehr mit der verdampften Salpetersäure beladene Luftstrom gab die Säure weiterhin in einem gewogenen LIEBIGSchen Kaliapparate L wieder ab, der eine bekannte Menge 0.2 normaler Boraxlösung enthielt. Hieran schlossen sich

zwei U-Röhren, die erste C mit Chlorcalcium, die zweite P_2 mit Phosphorpentoxyd, in denen der Luftstrom wieder getrocknet wurde. Der Weg führte weiter durch ein (in der Figur fortgelassenes) Quecksilbermanometer und durch einen Chlorcalciumturm T_2 in eine grofse leere Flasche F von 20 l Inhalt, die durch eine Wasserstrahlluftpumpe dauernd evakuiert wurde. An die Flasche war weiter seitlich ein Rohr Q angeschlossen, das Luft zuführte, die durch eine 60 cm hohe Quecksilbersäule gesaugt wurde. Hierdurch war erreicht, dafs in der Flasche, und somit im ganzen Apparate, von der Kapillare an stets ein Minderdruck von 60 cm Quecksilber herrschte. Übrigens läfst sich so der Minderdruck sehr genau durch verschieden starkes Neigen der das Quecksilber enthaltenden Röhre regulieren, was bei Änderung des Barometerstandes vorteilhaft sein kann. Die grofse Flasche nimmt kleine Unregelmäfsigkeiten so vollkommen auf, dafs auch ein empfindliches Manometer keine Schwankungen erkennen läfst.

Es erwies sich als notwendig, vor dem Auffangen der Destillationsprodukte durch die zu untersuchenden Säuren längere Zeit schon den trockenen Luftstrom hindurchzusaugen, da sonst durch die schon nach kurzer Zeit immer wieder entstandenen Zersetzungsprodukte, die zunächst übergehen, die Resultate ganz fehlerhaft werden. Läfst man diese Vorsichtsmafsregel aufser Acht, so kann man das Opfer gröbster Täuschungen werden. Es sei noch bemerkt, dafs bei vielen Versuchen der Luftstrom allmählig dadurch verlangsamt wurde, dafs sich die Trockenröhren durch Feuchtwerden der ersten Schicht Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd mehr und mehr versetzten, ein Umstand, der die Resultate jedoch nicht beeinflussen konnte.

War die Luft ein bis drei Tage lang durch den Apparat gesaugt, so war genug Säure verdampft, um die Analyse mit genügender Sicherheit durchführen zu können. Durch Wiegen des Kaliparates L und der beiden U-Röhren C und P_2 wurde ermittelt, wie viel Säure und Wasser vom Luftstrom mitgeführt worden waren, durch Zurücktitrieren der Boraxlösung aber wurde die Säuremenge für sich allein ermittelt. Die Resultate sind samt den analysierten Grundlagen hierunter zusammengestellt:

(S. Tabelle, S. 10.)

Wie man sieht, weichen einzelne Versuche vom Mittel der Versuchsreihe nicht unbeträchtlich ab — trotz sorgfältigsten Arbeitens.

Verdampfen von Salpetersäuren bei -15° .

Nr.	I angewandte Säure % HNO_3	II Versuchs- dauer Stunden	III Gewicht des Destillates	IV entsprechend ccm 0.1 n. Säure	V % HNO_3 im Destillat gef.	VI Mittel
1	61.76	55	0.1939	14.59	47.4	} 47.0
2	61.76	44	0.1601	11.80	46.5	
3	63.64	72	0.2018	17.76	55.5	} 54.0
4	63.64	72	0.1759	14.65	52.5	
5	65.39	24	0.1007	10.05	62.9	} 62.9
6	65.39	20	0.0681	6.72	62.2	
7	65.39	24	0.0883	8.75	62.5	
8	65.39	24	0.0677	6.64	61.8	
9	65.39	72	0.1664	16.49	62.4	
10	65.39	72	0.0976	10.04	64.8	
11	65.39	44	0.1718	17.28	63.4	
12	65.39	48	0.2306	23.33	63.8	
13	65.39	14	0.0479	4.71	62.0	
14	66.11	40	0.1327	13.90	66.0	66.0
15	70.63	33	0.1420	19.54	86.8	} 86.5
16	70.63	41	0.1704	23.52	87.1	
17	70.63	31	0.0952	12.93	85.6	
18	75.74	59	0.5470	79.95	92.2	} 93.4
19	75.74	47	0.4569	68.50	94.5	
20	77.78	24	0.2985	44.23	93.4	} 94.0
21	77.78	24	0.2801	42.00	94.5	

Der Grund für die Abweichungen liegt ohne Zweifel in erster Linie in der Gewichtsermittlung des Destillates. In Hinblick darauf, daß die Apparate tagelang unter starkem Minderdruck standen und daß drei Absorptionsgefäße zu wiegen waren, um in Summa ein Gewicht von rund ein Dezigramm zu ermitteln, wird man die Fehler erklärlich finden, da eine Gewichtsdivergenz von 1 mg den Prozentgehalt des Destillates schon um rund 1% anders finden läßt.

Nach ERDMANN soll die „Orthosäure“ H_5NO_5 mit 63.63% Salpetersäure bei -15° unverändert verdampfen. Daß diese Angabe unzutreffend ist, geht aus obigen Zahlen unzweideutig hervor; denn eine Säure von 63.64% gibt ein Destillat von nur 54%, konzentriert sich also durch Verdampfen. Ja selbst eine Säure von 65.39%

konzentriert sich noch, indem ihr Destillat nur 62.9% Säure enthält. Erst eine Säure von 66.1% gibt ein gleich starkes Destillat, während die Säuren von 70.6; 75.7 und 77.8% Destillate geben, die weit konzentrierter sind als die Ausgangssäuren, nämlich solche von 86.5; 93.4 und 94.0%. Die ERDMANNsche Orthosäure H_5NO_5 ist demnach bei -15° nicht unzersetzt flüchtig.

Zur Kontrolle unserer Resultate haben wir nun noch den umgekehrten Weg eingeschlagen, indem wir statt des Destillates den Rückstand analysierten, was weit einfacher und leichter ist. Während bei den oben beschriebenen Versuchen größere Glasschlangen mit je 50 ccm Säure verwendet wurden, so daß bei der geringen Menge des Destillates auch bei wochenlangem Betriebe keine nennenswerte Änderung in der Zusammensetzung der Säure eintrat, verwandten wir nunmehr kleinere Glasschlangen mit nur je zirka 2 ccm Säure und leiteten durchschnittlich zehn Tage lang Luft hindurch, bis etwa die Hälfte der Säure verdampft war. Die sonstige Versuchsanordnung war die gleiche, nur daß die gewogenen Absorptionsapparate fortfielen. Die Resultate sind die folgenden:

Verdampfungsrückstand von Salpetersäuren bei -15° .

Nr.	I angewandte Säure % HNO_3	II Gewicht der Säure vor dem Versuch	III Gewicht der Säure nach dem Versuch	IV Zurück- geblieben in %	V Rückstand enthält % HNO_3
1	63.64	2.7835	1.3157	47.5	65.26
2	65.39	2.5322	1.1745	46.3	65.82
3	67.50	2.7239	1.1465	42.3	66.14

Die Resultate sind mit den früheren in voller Übereinstimmung: Die ERDMANNsche Orthosäure von 63.64% geht nicht unverändert über, sondern konzentriert sich bei der Verdampfung, das gleiche tut sogar noch die 65.39%ige Säure, während sich die 67.50%ige Säure verdünnt. Die Rückstände aller Säuren nähern sich mehr und mehr der Zusammensetzung mit 66.0% Säure.

ERDMANN gibt von den Eigenschaften der „Orthosalpetersäure“ ferner an, daß sie bei -35° schmelze. Diese Angabe ist ebenfalls vollkommen unrichtig, wir kommen darauf weiter unten zurück, wo wir die Schmelzpunktverhältnisse der verdünnten Salpetersäuren im Zusammenhange abhandeln werden.

Achtbasische Salpetersäure, $(\text{HO})_4\text{N}-\text{O}-\text{N}(\text{OH})_4$.

Diese „achtbasische Salpetersäure“ ist die bekannte Säure von konstantem Siedepunkt, welche bei der fraktionierten Destillation jeder beliebigen Säure als Rückstand hinterbleibt. Im März 1902 hielt ERDMANN diese Säure noch nicht für eine einheitliche Verbindung, denn er sagt in seinem Lehrbuch über sie: „Diese Säure ist aber keine einheitliche Verbindung, denn bei einem anderen Drucke wird auch die Zusammensetzung der bei konstanter Temperatur übergehenden Säure eine andere. Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung $\text{N}(\text{OH})_5$, welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe teilweise zerfällt.“ Aber schon im Juli desselben Jahres beschreibt ERDMANN diese Säure als wohl definiertes chemisches Individuum, auf Grund von Beobachtungen, die er „seiner Zeit“ zu seiner eigenen Belehrung über die in Rede stehenden Verbindungen gemacht hat.

Diese Säure soll sich durch grofse Zähflüssigkeit auszeichnen, entsprechend ihrem hohen Molekulargewicht (!), so dafs sie an die syrupöse Arsensäure erinnert. Diese Ausdrucksweise ERDMANNS erweckt zunächst ganz irrige Vorstellungen über die tatsächlichen Verhältnisse, denn wer das liest, mufs glauben, dafs die Salpetersäure $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ eine zähflüssige, syrupöse Flüssigkeit sei. Dafs dies nicht der Fall ist, zeigt schon der Augenschein, wie jedermann aus eigener Erfahrung weifs; denn die fragliche Säure ist ja nichts anderes, als die gewöhnliche „konzentrierte“ Salpetersäure des Laboratoriums. Aber auch die unten mitgeteilten exakten Messungen zeigen einwandfrei, dafs eine solche Säure ganz und gar nicht hinsichtlich der Zähflüssigkeit eine Sonderstellung einnimmt. Zu allem Überflusse ist noch zu bemerken, dafs es nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse überhaupt nicht möglich ist, aus Reibungskonstanten flüssiger Stoffe Schlüsse auf deren Konstitution und chemische Natur mit einiger Sicherheit zu ziehen,¹ warum denn auch der Schlufs von grofser Zähflüssigkeit auf grofse Molekeln ein sehr kühner ist. Solche Schlüsse sind nur innerhalb homologer Reihen und dergleichen statthaft.

GRAHAM² hat vor 40 Jahren festgestellt, dafs für eine Salpetersäure der Mischung $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ die Ausflufszeit durch Kapil-

¹ Vergl. z. B. W. OSTWALD, Grundrifs, (3. Aufl.), S. 156; Stöchiometrie, S. 559 ff.

² *Lieb. Ann.* 123, 93.

laren ein Maximum ist. ERDMANN schließt hieraus, daß diese Säure von allen Mischungen die zähflüssigste ist. Dieser Schluß ist zwar einfach, aber nicht richtig, denn in die Ausflußzeit geht nicht nur die Zähflüssigkeit, sondern auch das Volumgewicht ein.¹ Maxima und Minima der Ausflußzeiten kommen bekanntlich sehr allgemein bei allen möglichen Flüssigkeitsgemischen vor, bei denen noch niemand auf die Idee gekommen ist, sie durch die Existenz chemischer Verbindungen zwischen den Komponenten erklären zu wollen.² Berechnet man sachgemäß aus den Ausflußzeiten die innere Reibung der Gemische, so findet man, daß Maxima und Minima im allgemeinen mehr oder weniger verschoben werden.

Wir bestimmten die Ausflußzeiten verschieden konzentrierter Salpetersäuren bei $+15^{\circ}$ und bei -15° in einem Apparat, der der POISEULLE-OSTWALDSchen Vorrichtung nachgebildet ist. Mit Hilfe einer fünftel Sekunden angegebender Rennuhr wurden die Zeiten gemessen, welche verstrichen zwischen dem Durchgang des Meniskus durch Marke 1 und durch Marke 2. Von Marke 2 an war der Apparat mit einem, mit verdünntem Alkohol gefüllten Glasmantel umgeben, der seinerseits in einer umgekehrten, tubulierten Glasglocke stand. Bei den Versuchen bei 15° enthielt diese Glocke Wasser von 15° , bei den Versuchen bei -15° aber das Kryohydrat Wasser-Chlorammonium. Dieses wurde durch eine Eis-Kochsalz-Kältemischung zum langsamen Gefrieren gebracht, die ein alles umschließender Holzbottich aufnahm. Die Anordnung des Ganzen leistete die Gewähr dafür, daß die Säure die Kapillare stets mit der richtigen Temperatur passierte. Dies ergibt sich auch aus der ausgezeichneten Übereinstimmung der Einzelversuche.

Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Reibungskoeffizienten verdünnter Salpetersäure bei $+15^{\circ}$
und bei -15° .

Nr.	Gehalt der Säure		sp. Gew. $+15^{\circ}$	Ausflußzeit Sek. bei $+15^{\circ}$	η $+15^{\circ}$	Ausflußzeit Sek. bei -15°	η' -15°
	Gew.-%	Mol.-%					
1	98.5	95.3	1.512	146.4; 146.8	0.548	223.2; 222.6	0.833
2	95.6	85.4	1.503	159.8; 160.0	0.594	250.0; 250.0	0.928
3	89.4	70.6	1.490	216.6; 216.4	0.797	403.8; 403.8	1.487
4	85.0	61.8	1.477	260.0; 259.4	0.948	535.6; 536.0	1.955

¹ Vergl. z. B. W. OSTWALD, Grundriss, (3. Aufl.), S. 153 ff.

² Vergl. W. OSTWALD, Stöchiometrie, S. 560.

Nr.	Gehalt der Säure		sp. Gew. +15°	Ausflußzeit Sek. bei +15°	η +15°	Ausflußzeit		η' -15°
	Gew.-%	Mol.-%				Sek. bei -15°		
5	82.0	56.6	1.467	285.8; 286.0	1.036	616.8; 619.0		2.240
6	79.0	51.8	1.457	310.6; 310.8	1.119	694.0; 696.2		2.503
7	77.0	48.9	1.449	325.8; 325.2	1.165	745.6; 742.2		2.664
8	75.0	46.1	1.441	338.6; 338.0	1.205	776.4; 777.6		2.767
9	70.0	39.9	1.421	363.8; 363.8	1.277	931.0; 930.6		3.268
10	65.0	34.7	1.398	376.0; 376.8	1.300	957.0; 956.0		3.304
11	60.0	30.0	1.378	376.8; 377.2	1.284	933.2; 934.2		3.179
12	56.0	26.7	1.352	374.2; 374.0	1.250	872.8; 872.6		2.915
13	54.0	25.1	1.341	369.0; 369.0	1.223	845.4; 846.2		2.803
14	50.0	22.2	1.316	351.6; 352.0	1.144	727.4; 729.8		2.369
15	45.0	19.0	1.283	331.4; 331.6	1.051	696.0; 697.6		2.209
16	40.0	16.0	1.252	311.4; 311.0	0.962	643.0; 640.6		1.986
17	30.0	10.9	1.184	280.6; 281.0	0.822	558.8; 559.2		1.635
18	20.0	6.7	1.118	259.2; 259.0	0.716	527.6; 527.0		1.457
19	10.0	3.2	1.056	251.0; 251.0	0.655	— —		—
20	0.0	0.0	1.000	270.0; 270.2	0.667	— —		—

Die vorstehend angeführten spezifischen Gewichte wurden den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen. Die Einzelbestimmungen der Ausflußzeiten stimmen untereinander durchschnittlich auf 0.1 % überein, so daß die Bestimmungen als sehr genau gelten dürfen. Nur beim Arbeiten in der Kältemischung kommen, wie leicht zu verstehen, einige durch kleine unvermeidliche Temperaturschwankungen bedingte, etwas größere Abweichungen vor, die aber nie $\frac{1}{2}$ % erreichen. Der Reibungskoeffizient η ist nach der Formel

$$\eta = \eta' \frac{t s}{t' s'}$$

berechnet,¹ worin η' als Reibungskoeffizient des Wassers bei 0° gleich 1 gesetzt wurde. t und s sind die oben aufgeführten Ausflußzeiten und spezifischen Gewichte der Säuren, t' und s' Ausflußzeit und Volumgewicht des Wassers bei 0°, t' wurde zu 404.7 gemessen, $s' = 1.000$ gesetzt.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß eine Salpetersäure von 65 % HNO_3 bei +15° und bei -15° den größten Reibungskoeffizienten hat, nicht aber die „Achtbasische Salpetersäure ERDM.“, die 70.0 % HNO_3 enthält. Unsere Angabe ist in scheinbarem

¹ Vergl. z. B. W. OSTWALD, Stöchiometrie, S. 549.

Widerspruch mit der Angabe GRAHAMS,¹ nach welchem eine etwa 70 % ige Säure die zähste sein soll. GRAHAMS vor 41 Jahren gemachten Angaben erweisen sich jedoch bei kritischer Betrachtung als nicht sehr zuverlässig; denn von der Salpetersäure, von der er ausgeht, sagt er nur, sie war „höchst konzentriert“, er setzt sie gleich 100 % ige. Abgesehen davon, daß eine solche Säure vor 40 Jahren noch niemand in Händen gehabt hat, ergibt sich ohne weiteres, daß die Säure recht weit davon entfernt war, reine Salpetersäure zu sein, denn GRAHAM gibt an, daß sie ungefähr dieselbe Ausflußzeit hatte, wie Wasser gleicher Temperatur (344.5 und 348 Sekunden), unsere Versuche aber lehren, daß Wasser doppelt so viel Zeit zum Ausfließen braucht, als eine Salpetersäure von 98.5 %. GRAHAMS Säure enthielt also beträchtliche Mengen von Verunreinigungen, Wasser und Stickoxyde, deshalb verschieben sich seine Angaben über den Prozentgehalt der Säuren beträchtlich in dem Sinne, wie unsere Zahlen abweichen. Aus der von GRAHAM für seine „höchst konzentrierte“ Salpetersäure ermittelten Ausflußgeschwindigkeit kann man schließen, daß seine Säure etwa 93.6 % HNO_3 enthielt. Seine Säure, die die längste Ausflußzeit gebrauchte, enthielt dann nicht 70 %, sondern $70 \cdot \frac{93.6}{100} = 65.5$ % HNO_3 . Sein Resultat stimmt also mit dem unseren ganz genau überein. GRAHAMS Resultate, die wir durch Neuberechnung des η vervollständigt haben, sind:

(S. Tabelle, S. 16.)

s' ist gleich $348 : 0.560 = 621.4$ Sekunden.²

Die Zahlen GRAHAMS sind wegen anderer Dimensionen des Apparates mit den unseren nicht direkt vergleichbar, wodurch der Charakter der Kurven jedoch nicht verändert wird.

Stellt man die Reibungskoeffizienten der verschieden stark verdünnten Salpetersäuren bei 15° und bei -15° in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dar, so erhält man wenig charakterische Kurven, von welchen nur die letzte bei 25 und 50 Mol Prozent durch kleine Ausbiegungen Hydratbildung andeutet. Zeichnet man aber die Kurve, deren Abszisse die Zusammensetzung und deren Ordinate der \log des Verhältnisses der Reibungskoeffizienten bei -15° und bei $+15^\circ$ ist, so erhält man die Kurve der

¹ *Ann. d. Chem.* 123, 95.

² *Lieb. Ann.* 123, 111.

Reibungskoeffizienten verdünnter Salpetersäuren bei $+20^{\circ}$
nach GRAHAM.

Nr.	Gehalt der Säure		spez. Gew. 15°	Ausflußzeit Sek. bei 20°	η 20°
	Gew.-%	Mol.-%			
1	100.0	100.0	1.523	344.5	0.877
2	79.6	52.8	1.459	692	1.689
3	78.6	51.3	1.455	705	1.716
4	76.9	48.8	1.448	712	1.724
5	73.5	42.4	1.435	725	1.740
6	70.0	40.0	1.421	732	1.739
7	69.0	38.9	1.417	730	1.730
8	66.7	36.4	1.406	728.5	1.713
9	64.5	34.2	1.396	718	1.677
10	63.7	33.4	1.392	712	1.658
11	62.5	32.2	1.386	709.5	1.645
12	58.8	29.0	1.366	683	1.561
13	55.6	26.3	1.349	661	1.491
14	52.6	24.1	1.331	635.5	1.415
15	50.0	22.2	1.316	593	1.305
16	33.3	12.5	1.206	472	0.952
17	0.0	0.0	1.000	348	0.582

Fig. 2. Die stark ausgeprägten Unregelmäßigkeiten bei 25 und bei 50 Mol Prozent zeigen, daß beim Abkühlen dieser Gemische von

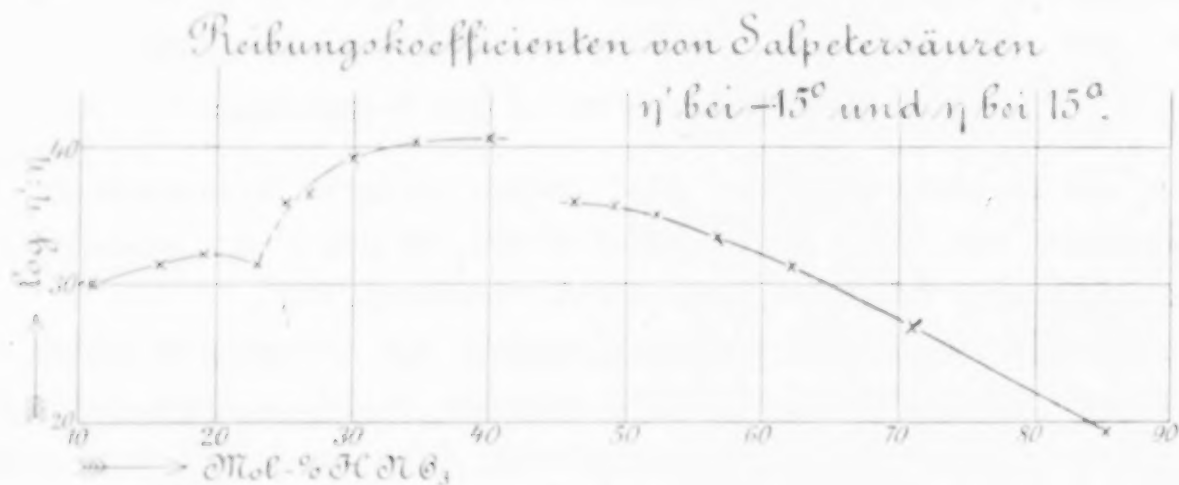


Fig. 2.

$+15^{\circ}$ auf -15° besonders starke Änderungen der Systeme, also wohl Hydratbildungen, eintreten. Daß die zweite Unstetigkeit nicht besser mit den Abszissen für 50 Mol Prozent zusammenfällt, liegt wohl daran, daß ein großer Teil der Salpetersäure-Molekeln ionisiert ist, und Ionen beeinflussen die innere Reibung von Lösungen erfahrungs-

gemäß sehr stark — ein Umstand, auf den weiter unten noch zurückzukommen ist. Der Grad solcher Verschiebungen von Unstetigkeiten wäre ein Mittel, über die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen Aufschlüsse zu erhalten.

Bezüglich der „achtbasischen Salpetersäure“ gibt ERDMANN noch an, sie kristallisiere in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkte -39° . Hierzu ist zu bemerken, daß die Mischung $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überhaupt nicht einheitlich kristallisiert. Die ersten Kristalle erscheinen zwar bei etwa -39° , trennt man sie aber von der Mutterlauge, so schmelzen sie erst bei etwa -19° wieder und zeigen eine Zusammensetzung von etwa 54% HNO_3 , nicht wie vorher von 70%, wie das Ausgangsmaterial. Sie sind also nichts anderes als das Trihydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Man wird mir entgegenhalten, ERDMANN habe doch seine Kristalle auch analysiert, und er fand 69.06 und 69.10% HNO_3 , während die „achtbasische“ $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 68.87% HNO_3 verlangt. Die „berechnete“ Zahl stimmt also, wie man zugeben muß, mit den „gefundenen“ tadellos überein, nur schade, daß die berechnete Zahl falsch berechnet ist und daß sich die falschen Analysen nur zufällig der falschen Berechnung so gut anschließen.

ROSCOE¹ hatte schon ganz richtig berechnet, daß die Salpetersäure $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gerade 70.0% HNO_3 enthalte, ERDMANN wirft ihm aber einen Rechenfehler vor und behauptet, die Säure enthalte 68.87% HNO_3 . ROSCOE hat aber ganz recht, denn die Säure enthält tatsächlich 70.00% HNO_3 , selbst wenn man, wie ERDMANN, mit den auf Wasserstoff gleich 1 bezogenen Atomgewichten rechnet! Daß hier bei ERDMANN die beiden Analysen eines gar nicht existierenden Stoffes so gut mit der falsch berechneten Formel stimmen, ist also lediglich ein glücklicher, resp. unglücklicher Zufall. Es ist übrigens unbegreiflich, daß ERDMANN den Rechenfehler nicht an seiner Zusammenstellung auf Seite 431 bemerkt hat, denn daß die Zahlenreihe

100.00;	87.52;	77.78;	68.87;	63.63
---------	--------	--------	--------	-------

mit den Differenzreihen

12.49	9.74	8.91	5.24
2.74	0.83	3.67	

¹ Ann. 116, 207.

nicht richtig sein kann, zeigt doch schon die oberflächlichste Betrachtung.

Auch die „achtbasische Salpetersäure ERDMANN“ dürfte hiermit ihr kurzes Dasein abgeschlossen haben.

„Dreibasische Salpetersäure, $O=N(OH)_3$.“

Die „dreibasische Salpetersäure ERDMANN“ nimmt unter den ERDMANNschen Salpetersäurehydraten eine Ausnahmestellung ein: Dieses „Hydrat“ existiert nämlich wirklich und es ist auch sein Schmelzpunkt ziemlich richtig, nämlich nur um 4° zu hoch angegeben. Dafs diese „dreibasische Salpetersäure ERDMANN“ in Wahrheit weiter nichts ist, als das harmlose, schon von PICKERING¹ isolierte und mit richtigem Schmelzpunkt beschriebene Produkt, das durch Zusammenkristallisieren von einer Molekel Salpetersäure mit einer Molekel Wasser entsteht, das kann das Verdienst nicht schmälern, dafs ERDMANN hier einen einheitlichen, wenn auch anderen schon bekannten Stoff als einheitlich erkannt hat. Dafs er diesen Stoff als „dreibasische Salpetersäure“ H_3NO_4 , also analog der Orthophosphorsäure H_3PO_4 , anspricht, ist zu unverständlich, um näher darauf einzugehen. Dafs chemische Reaktionen, Salzbildung, elektrische Leitfähigkeit, kurz alles, was man von dem Stoffe überhaupt weifs, gegen die Annahme einer in ihm vorliegenden dreibasischen Säure spricht, ist zu hekannt, um noch besonders hervorgehoben zu werden. Den Beweis dafür, dafs das Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ auch in Lösung weitgehend besteht, werden wir weiter unten erbringen.

Vierbasische Salpetersäure $O < \begin{matrix} NO(OH)_2 \\ NO(OH)_2 \end{matrix}$.

Die „vierbasische Salpetersäure ERDMANN“ existiert nicht. Kühlt man die Mischung $2HNO_3 \cdot H_2O$ genügend ab, so scheidet sich von -55.3° an das Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ aus, der von ERDMANN angegebene „Schmelzpunkt“ ist etwa die kryohydratische Temperatur des Gemisches von reiner Salpetersäure mit dem Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$, die bei -66° liegt. Näheres weiter unten. ERDMANN macht nun auch noch sehr auffallende Angaben bezüglich des Einflusses, den kleine Zusätze von Wasser und Salpetersäure auf den Schmelzpunkt der „vierbasischen Salpetersäure“ ausüben sollen. Es sollen schmelzen:

¹ Chem. News 66, 279.

Säure mit 86.22 % HNO_3 bei -62.3°
 „vierbasische Säure“ mit 87.52 % bei -65.2°
 Säure mit 88.96 % HNO_3 bei -68° .

Ein Zusatz von Salpetersäure soll also den Schmelzpunkt der „vierbasischen Säure“ ganz normal erniedrigen, ein Zusatz von Wasser hingegen soll den Schmelzpunkt erhöhen! Allein diese Unmöglichkeit hätte genügen müssen, den Entdecker der „vierbasischen“ Säure zu überzeugen, daß seine „Säure“ kein einheitlicher Stoff war. Der hier begangene Fehler ist genau derselbe, wie er von ERDMANN in der ersten Auflage seines Lehrbuches bezüglich der Schmelzpunktskurve der verdünnten Schwefelsäuren begangen wurde.¹ Diese elementaren Verhältnisse sind also auch hier wieder unrichtig gedeutet.

Hiermit hätten wir nun nachgewiesen, daß die ERDMANNschen Ansichten und Angaben über die „Hydrate“ der Salpetersäure unhaltbar sind. Wir wollen jetzt darlegen, wie die Verhältnisse wirklich liegen.

Die Gefrierkurve Wasser-Salpetersäure.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß sich die Salpetersäure HNO_3 nicht nach Art der analog gebauten Metaphosphorsäure HPO_3 mit Wasser zu mehrbasischen Säuren verbinden kann, die etwa der Pyro- und der Orthophosphorsäure entsprechen. Denn gerade so, wie sich die letztgenannten Säuren untereinander und von der Metaphosphorsäure durch ihre spezifischen Reaktionen und sonstigen Eigenschaften unterscheiden, so müßte das bei den mehrbasischen Salpetersäuren auch der Fall sein. Es ist aber nichts derartiges bekannt geworden, trotz aller in dieser Richtung angestellten Versuche. Wohl aber ist es möglich, daß die Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen mit Kristallwasser kristallisiert, wie das ja viele andere Säuren auch tun, ohne daß die Chemiker bislang sich veranlaßt gesehen hätten, bei diesen Säuren eine dem Kristallwassergehalte entsprechende Erhöhung der Basizität der Säuren anzunehmen. PICKERING² hat schon zwei Hydrate der Salpetersäure beschrieben, das Monohydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -36.8° und das Trihydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -18.2° .

¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 20, 74.

² *Chem. News* 66, 279.

Um über die Existenz dieser und vielleicht auch noch anderer Hydrate in Lösungen der Komponenten Aufschluss zu erhalten, ist nun ein sehr gutes Mittel, die vollständige Gefrierpunktskurve Wasser-Salpetersäure festzulegen.

Die Gefrierpunktsbestimmungen wurden in bekannter Weise im BECKMANNschen Apparat ausgeführt, zum Abkühlen diente Alkohol im DEWARSchen Gefäß, in den nach Bedarf festes Kohlendioxyd eingetragen wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein selbstverfertigtes, aus Nickelin-Eisendraht zusammengelötetes Thermoelement,¹ das zum Schutz gegen die Säure in eine sehr dünnwandige Glasröhre eingeschmolzen war. Zur besseren Temperaturübertragung befand sich im unteren Ende der Röhre an der Lötstelle etwas Quecksilber. Die Verbindungsstellen des Thermoelementes mit den Leitungsdrähten befanden sich dauernd in schmelzendem Eis. Zur Messung der Thermostrome diente ein Spiegelgalvanometer. Bei vollständiger Ausnutzung des Thermostromes zeigt ein hochempfindliches Instrument nach DEPREZ-D'ARSONVAL (VON SIEMENS und HALSKE) noch 0.0001°C. an, durch zweckmäÙig gewählte Vorschaltwiderstände oder Nebenschlüsse kann die Empfindlichkeit auf jeden beliebigen Grad herabgemindert werden. Diese Art der Temperaturmessung ist eine so angenehme, leicht auszuführende und in ihrer Anwendung so unbegrenzte, daÙ niemand, der sich mit ihr vertraut gemacht hat, jemals wieder zu dem launenhaften BECKMANNschen Thermometer greifen wird, das zudem hier bei den zum groÙen Teil unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers liegenden Temperaturen sich von vornherein von selbst verbietet. Übrigens ist auch die Einstellung des Thermoelementes auf die umgebende Temperatur eine sehr viel schnellere, als die des massigen Quecksilberthermometers mit durch die groÙe Empfindlichkeit bedingter groÙser Quecksilberfüllung und dem in der engen Kapillare haftenden Quecksilberfaden. Da das Thermoelement nur wenige Millimeter Durchmesser hat, läÙt es sich auch durch die engsten Öffnungen einführen. Unser Thermoelement aichten wir so, daÙ wir das Fadenkreuz des Fernrohres auf den Nullpunkt der Skala einstellten, während das Thermoelement in schmelzendem Eis steckte. Andererseits setzten wir den Teilstrich der Skala gleich -78° , welcher sich einstellte, als das Element in einem Brei von Alkohol-Kohlendioxyd stand. Wir brachten dann das Spiegelgalvanometer auf eine solche Empfindlich-

¹ Vergl. OSTWALD-LUTHER, Messungen, S. 443 ff.

keit, daß bei einem Skalenabstande von 2 m 1° C. einen Ausschlag von etwa 1 Teilstrich gab, so daß 0.1° C. geschätzt werden konnte. Unter diesen Verhältnissen genügte es, für unsere Zwecke von allen Korrekturen abzusehen und die Temperaturen den Skalenausschlägen proportional zu setzen.

Die Salpetersäuren wurden dadurch hergestellt, daß einerseits Wasser mit steigenden Mengen konzentrierter Säure, andererseits konzentrierte Säure mit steigenden Mengen Wassers versetzt wurde. Es wurden so fünf Versuchsreihen durchgearbeitet. Da die Zahlen der verschiedenen Reihen sich gut ergänzen, folgt, daß die Messungen genügend zuverlässig sind. Die an Säuren von 0—100 % Salpetersäure beobachteten Erstarrungstemperaturen sind die folgenden:

Erstarrungstemperaturen von Salpetersäure von 0—100 %
HNO₃.

Nr.	Gehalt der Säure		Erstarr.- Temper.	Temperatur beim Erstarren	Nr.	Gehalt der Säure		Erstarr.- Temper.	Temperatur beim Erstarren
	Gew.- %	Mol- %				Gew.- %	Mol- %		
1 ^a	0.0	0.0	0.0	konstant	25 ^b	53.8	25.0	-18.5	konstant
2 ^a	2.4	0.7	-1.3	sinkt	26	54.0	25.1	-18.5	"
3 ^a	6.4	1.9	-3.8	"	27 ^b	55.4	26.2	-18.5	"
4 ^a	14.0	4.5	-10.3	"	28	55.6	26.3	-18.5	"
5 ^a	17.3	5.7	-13.0	"	29 ^b	56.3	26.9	-18.9	"
6 ^a	19.6	6.5	-15.7	"	30	56.7	27.3	-19.0	"
7 ^a	22.8	7.8	-20.6	"	31	56.9	27.5	-19.0	"
8 ^a	27.0	9.5	-27.1	"	32 ^a	57.2	27.6	-19.0	lange konst.
9	29.7	10.5	-35.0	"	33	59.8	29.8	-22.1	sinkt
10	30.7	11.2	-37.7	"	34 ^c	61.8	31.6	-23.8	"
11	32.3	12.0	-42.4	konstant	35 ^b	63.6	33.3	-26.6	"
12 ^b	32.5	12.1	-42.6	"	36	64.7	34.3	-28.6	"
13	32.8	12.2	-43.0	"	37	68.0	37.7	-35.4	"
14 ^a	33.9	12.5	-40.6	lange konst.	38 ^c	70.0	40.0	-40.5	"
15 ^b	36.0	13.9	-37.2	sinkt	39	70.5	40.6	-42.0	konstant
16 ^b	39.6	15.8	-30.6	"	40	71.0	41.1	-41.7	fast konst.
17	39.7	15.8	-29.9	"	41 ^a	71.7	42.0	-40.7	"
18 ^b	43.6	18.1	-26.2	"	42 ^a	72.2	42.6	-40.1	"
19	46.0	19.6	-22.6	"	43 ^c	73.7	44.4	-39.4	sinkt
20 ^b	46.3	19.8	-22.9	"	44 ^c	74.6	45.5	-38.6	fast kont.
21 ^a	50.7	22.7	-19.0	lange konst.	45 ^c	75.5	46.8	-38.2	"
22 ^b	51.6	23.3	-18.8	"	46 ^c	77.0	48.9	-37.9	konstant
23	51.6	23.3	-18.7	konstant	47 ^c	78.0	50.3	-38.2	"
24 ^b	52.6	24.0	-18.8	"	48 ^c	78.5	51.0	-38.2	"

Nr.	Gehalt der Säure		Erstarr.-Temp.	Temperatur beim Erstarren	Nr.	Gehalt der Säure		Erstarr.-Temp.	Temperatur beim Erstarren
	Gew.-%	Mol.-%				Gew.-%	Mol.-%		
49	81.4	55.2	-39.1	sinkt	58	92.8	78.7	-56.8	sinkt
50 ^d	82.0	56.6	-39.3	"	59 ^a	93.3	80.0	-55.3	"
51 ^a	84.7	61.3	-44.4	"	60	94.3	80.8	-54.1	"
52 ^d	86.0	63.7	-48.0	"	61 ^c	94.9	84.1	-49.7	"
53	87.0	65.7	-52.0	"	62 ^c	97.2	90.7	-44.4	"
54 ^d	88.0	67.1	-55.3	"	63	98.5	95.3	-42.7	"
55 ^c	89.2	70.0	-62.3	lange konst.	64 ^c	98.8	95.6	-42.3	lange konst.
56	89.5	71.0	-64.1	konstant	65	100.0	100.0	-41.2	konstant
57	90.5	73.2	-64.5	"					

Die vorstehenden Zahlen sind in fünf ganz unabhängigen Versuchsreihen gewonnen. Die Nummern ohne resp. mit gleichen

Kurve der Erstarrungstemperaturen von Wasser-Salpetersäure-Gemischen.

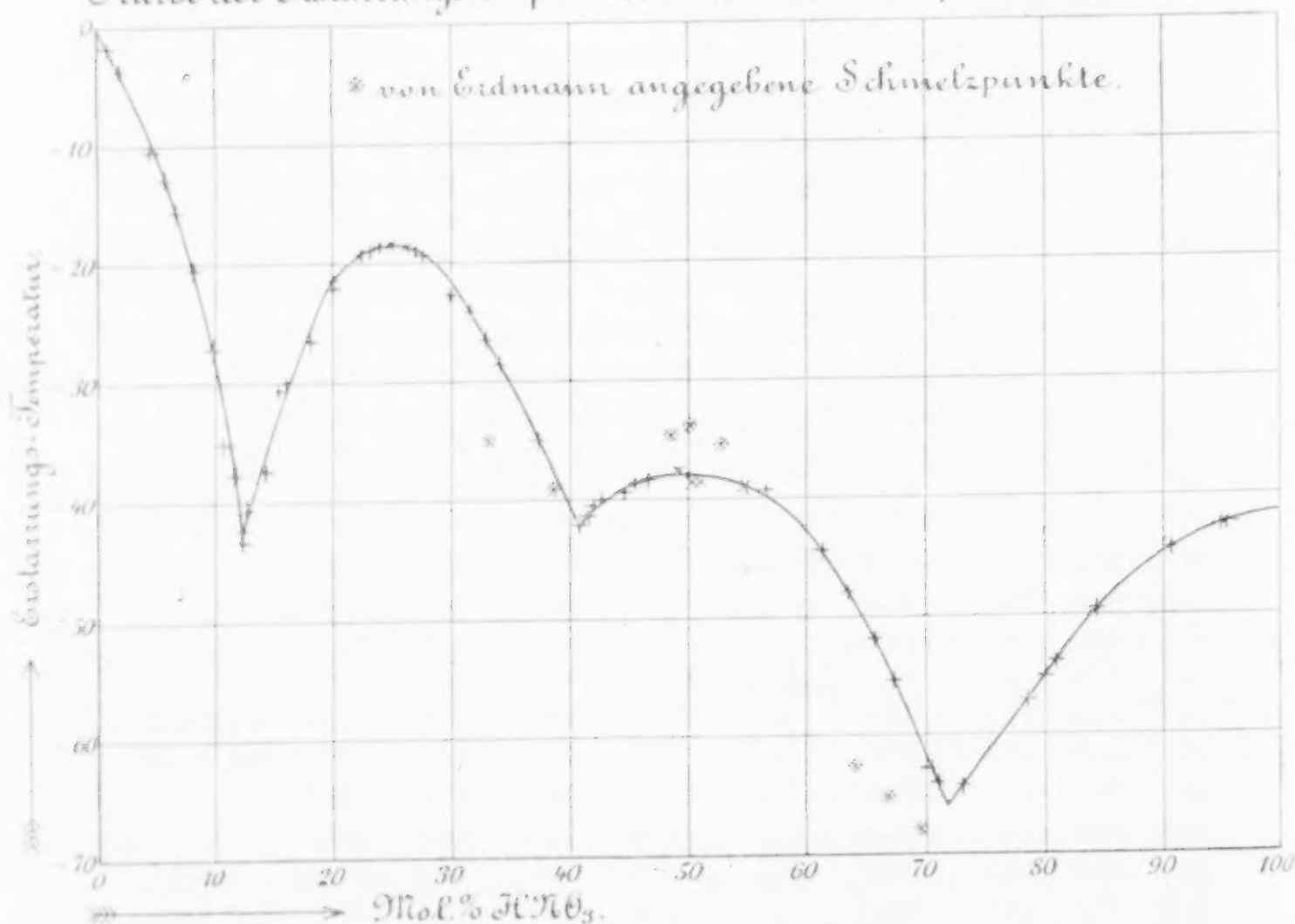


Fig. 3.

Indices (a, b, c, d) gehören immer in eine Versuchsreihe zusammen. Die beistehende graphische Darstellung Fig. 3 zeigt, wie schön die

Resultate der verschiedenen Reihen sich zu einem regelmässigen Kurvenzug zusammenschließen. Die sehr kleinen Abweichungen,¹ welche vorhanden sind, liegen innerhalb der Versuchsfehler. Bedingt doch an den steileren Stellen der Kurve ein Fehler in der Zusammensetzung der Säure von nur 0.1 % schon eine beträchtliche Abweichung in der Temperatur. In der Tabelle sind ausserdem noch Bemerkungen darüber aufgenommen, wie sich die Temperatur bei fortschreitendem Erstarren der fraglichen Salpetersäure-Wassergemische verhält, ob sie konstant bleibt, sinkt, oder sehr langsam sinkt, fast oder lange konstant bleibt. Dieses Verhalten der Erstarrungstemperatur gibt bekanntlich weitgehende Aufschlüsse darüber, was beim Erstarren der Lösungen eigentlich vor sich geht.

Aus dem Verlauf der Kurve ersieht man nun ohne weiteres, daß die Salpetersäure mit Wasser in zwei Verhältnissen zusammenkristallisiert. Die Zusammensetzung dieser beiden „Hydrate“ ergibt sich aus der Lage der beiden Maxima der Kurve zu $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 25 Mol-% oder 53.84 Gewichts-% Salpetersäure, und zu $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 50 Mol-% oder 77.77 Gewichts-% Salpetersäure. Ersteres Hydrat schmilzt bei -18.5° , letzteres bei -38.0° . Beide Hydrate sind schon von PICKERING² angegeben worden, der ihnen die Schmelzpunkte -18.2 und -36.8° zuschreibt. Von den vier Verbindungen, die ERDMANN isoliert, analysiert und beschrieben hat, existieren also drei überhaupt nicht, das zweite, wirklich existierende Hydrat mit drei Wasser aber hat er nicht gefunden, vermutlich weil ihm die Formel H_7NO_6 Schwierigkeiten bereitete.

Die Kurve zeigt durch drei Minima drei Kryohydrate an. Das erste mit dem Schmelzpunkt -43° besteht aus Eis und dem Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; das zweite mit dem Schmelzpunkt -42° aus den beiden Hydraten $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; das dritte mit dem Schmelzpunkt -66° aus dem Monohydrat und Salpetersäure.

Da uns die Kurve alle Verhältnisse, welche beim Gefrieren von Wassersalpetersäuregemischen eintreten können, ohne weiteres übersehen läßt, so sollen nun an der Hand der Kurve noch einige Angaben ERDMANNs näher beleuchtet werden, die, wenn sie richtig wären, zu unseren Resultaten im Widerspruch stehen würden.

Die „Orthosalpetersäure“ ERDMANNs, $\text{N}(\text{OH})_5$, von der Zusammensetzung $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, also mit $33 \frac{1}{3}$ Mol-% HNO_3 , soll bei -35° schmelzen. Auf der Kurventafel ist dieser Punkt mit

¹ Die Abweichungen sind in der Figur stark übertrieben!

² *Chem. News* 66, 279.

der Abszisse 33.3 und der Ordinate -35 eingezeichnet. Er liegt ganz außerhalb der Kurve, denn ERDMANN hat die Erstarrungstemperatur um volle 8° falsch bestimmt. Aus der Kurve ergibt sich vielmehr, daß die fragliche Säure bei -26.6° Kristalle zu bilden beginnt. Diese Kristalle enthalten 25 Mol-% HNO_3 , sind also das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -18.5° . Dafür, daß die „Orthosalpetersäure“ sich beim Kristallisieren entmischt, liefert die mit fortschreitender Erstarrung bis zu -42° fallende Temperatur einen fast überflüssigen Beweis. Trotzdem diese Anzeichen für die Nichtexistenz der „Orthosalpetersäure“ sich geradezu aufdrängen, auch bei aller oberflächlichster Beobachtung, sind sie von ERDMANN unbegreiflicher Weise doch übersehen worden.

Wir haben weiter das aus der Kurve abzulesende Verhalten der „Orthosalpetersäure“ noch durch Analysen belegt, obwohl es ja eigentlich überflüssig war, indem die Analyse durch das Thermometer ebenso zuverlässig ist, wie die sorgfältigste Gewichtsanalyse. Wir führten aber diese Versuche doch durch, weniger für uns, als für andere.

Wenn man „Orthosalpetersäure“ mit 63.64 % HNO_3 teilweise gefrieren läßt und dann die Kristalle von der Mutterlauge trennt, z. B. durch Absaugen in einem mit festem Kohlendioxyd vorgekühlten Goochtiiegel, so zeigen Kristalle und Mutterlauge zwar Differenzen in der Zusammensetzung, jedoch sind die Kristalle stets salpetersäurereicher, als es dem Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 53.84 % HNO_3 entspricht. So lieferte uns eine Säure von 63.64 % HNO_3 Kristalle mit 60.85 % HNO_3 und eine Mutterlauge mit 64.08 % HNO_3 . Der Grund für dieses mangelhafte Resultat dürfte ein zwiefacher sein: Einerseits kristallisiert das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in feinen Kriställchen, die verhältnismäßig viel von der in bezug auf Salpetersäure angereicherten Mutterlauge einschließen, dann war die teilweise Kristallisation bewirkt durch direktes Kühlen der „Orthosäure“ mit festem Kohlendioxyd, wodurch sich den Kristallen des Trihydrats in den äußersten Schichten wohl sofort das Kryohydrat vom Schmelzpunkt -42° mit 70.5 % HNO_3 beigemischt hatte.

Um diese Fehler zu vermeiden, ließen wir weiterhin etwa $\frac{2}{3}$ der „Orthosäure“ langsam gefrieren, saugten im vorgekühlten Goochtiiegel ab, analysierten diese erste Mutterlauge, ließen dann die Kristalle im wohlisolierten Goochtiiegel langsam zum größeren Teile schmelzen, so daß sie durch ihre eigene Schmelzflüssigkeit

„gedeckt“ wurden. Der dann noch ungeschmolzene Teil der Kristalle wurde analysiert. So erhielten wir:

Angewandte Säure:	Kristalle:	Mutterlauge:
63.64 %	54.47 %	68.20 %

Die Kristalle des zu erwartenden Trihydrats halten 53.84 %, das Kryohydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hält etwa 71 % HNO_3 . Mit komplizierteren, zweckmäßig konstruierten Apparaten würde es leicht gelingen, diesen Grenzwerten ganz nahe zu kommen, aber auch unsere Zahlen zeigen schon mehr als genügend, daß die Zerlegung der „Orthosalpetersäure“ durch Kristallisation in der zu erwartenden Weise erfolgt. ERDMANN gibt leider keine Analyse seiner kristallisierten „Orthosalpetersäure“ an.

ERDMANN'S „Achtbasische Salpetersäure“ $(\text{HO})_4\text{N}-\text{O}-\text{N}(\text{OH})_4$ entspricht der Mischung $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Sie enthält 70.0 Gewichts-% oder 40.0 Mol-% HNO_3 . ERDMANN gibt, wie oben schon erwähnt, fälschlich 68.87 % HNO_3 und den Schmelzpunkt -39° an. Der diesen Daten entsprechende Punkt ist in die Kurventafel eingetragen. Er liegt nur wenig außerhalb der Kurve, die Erstarrungspunktbestimmung ist also hier annähernd richtig ausgefallen. Wenn nun aber ERDMANN behauptet, daß diese Säuremischung beim Erstarren Kristalle liefere, die bei -39° schmelzen und nach der Analyse 69.06 resp. 69.10 % HNO_3 enthalten, so können diese Angaben nicht falscher sein, als sie sind, wenn sie sich auch der „theoretischen“, allerdings falsch berechneten Zahl trefflich anschließen. Die Kurve lehrt nämlich auf den ersten Blick, daß die „Achtbasische Salpetersäure“ gerade so wie die „Orthosalpetersäure“ beim Erstarren Kristalle des Hydrats $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -18.5° ausscheidet, bis die Mutterlauge als Kryohydrat von $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei -42° erstarrt. Zum Überflus bewiesen wir dieses Verhalten durch die folgenden Analysen:

Angewandte Säure:	Kristalle:	Mutterlauge:
I 70.02 %	57.75 %	71.16 %
II 70.02 %	57.90 %	71.21 %

Während die kryohydratische Mutterlauge die zu erwartende Zusammensetzung zeigt, sind die Kristalle etwas zu reich an Säure, was nicht auffällig ist, da das primitive Trennungungsverfahren eben

nicht gestattet, die Kristalle vollständig von der so sehr viel konzentrierteren Mutterlauge zu befreien.¹

ERDMANN'S „Dreibasische Salpetersäure“ $\text{O}=\text{N}(\text{OH})_3$, entsprechend der Mischung $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mit 77.78 Gewichts-% oder 50 Mol-% HNO_3 , nimmt eine rühmliche Ausnahmestellung unter den ERDMANN'Schen Präparaten ein; denn dieses Präparat hat eine Eigenschaft, die man bei keinem der anderen findet: es existiert nämlich wirklich, wenn auch nicht als „dreibasische Salpetersäure“ und mit beträchtlich anderen Eigenschaften, als angegeben. Aber dieses einzig existierende Präparat hatte schon PICKERING² vor elf Jahren entdeckt und beschrieben, seine Angaben sind bereits in die Handbücher übergegangen.³ ERDMANN hat jedoch vergessen, das anzugeben, so daß man glauben konnte, er habe dieses wirklich existierende Präparat selbst aufgefunden.

Daß sich die Mischung $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ beim Kristallisieren tatsächlich nicht entmischt, lehrt ein Blick auf die Kurve. Der Vollständigkeit halber haben wir aber auch diese Mischung teilweise kristallisieren lassen und dann genau so weiter behandelt, wie die anderen Gemische. Wir erhielten:

Angewandte Säure:	Kristalle:	Mutterlauge:
77.78 %	77.64 %	77.76 %

Daß diese einheitlichen Kristalle jedoch keine „dreibasische Salpetersäure“ sind, sondern harmlose, mit Kristallwasser kristallisierte Salpetersäure, haben wir weiter oben schon gezeigt und werden wir auch weiterhin noch beweisen.

ERDMANN'S „Vierbasische Salpetersäure“ $(\text{OH})_2\text{NO}-\text{O}-\text{NO}(\text{OH})_2$ entspricht der Mischung $2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mit 87.51 Gewichts-% oder

¹ Nachtrag: Wie oben angeführt, erhielt ERDMANN aus seiner „achtbasischen Salpetersäure“ mit 68.87 % HNO_3 zwei Fraktionen Kristalle mit 69.06 und 69.10 % HNO_3 . Nachträglich (*Zeitschr. angew. Chem.* 1903, Heft 42), nachdem er seinen Rechenfehler bezüglich der theoretischen Zusammensetzung der fraglichen „Verbindung“ bemerkt hat, ist ihm der Grund klar, warum die Säure mit 68.87 % beim Kristallisieren säurereichere Kristalle und verdünntere Mutterlauge ergibt. Es ist eben „offenbar“ der Umstand, daß die Kristalle bei richtigem Rechnen eigentlich 70.0 % enthalten sollten — wenn die dieser richtigen Rechnung zugrunde gelegten Kristalle nämlich existierten! Im Gegensatz zu ERDMANN'S Befund reichert sich die Säure aber tatsächlich in der Mutterlauge an, nicht in den Kristallen!

² *Chem. News* 66, 279.

³ Z. B. DAMMER, Bd. IV, S. 303.

66.67 Mol-% Salpetersäure. Nach ERDMANN soll sie bei -65.2° schmelzen, welcher Punkt auf der Kurventafel bezeichnet worden ist. Wie schon oben erwähnt, soll nach demselben Autor die Säure mit 86.22 % bei -62.3° , die mit 88.96 % bei -68° schmelzen. Auch diese Punkte sind in die Zeichnung eingetragen, so daß der elementare Verstoß gegen die Gesetze der Schmelzpunktbeeinflussungen chemisch einheitlicher Stoffe seine graphische Darstellung erfahren hat.

ERDMANN hat nun auch von dieser „Verbindung“ Kristalle vom Schmelzpunkt -65.2° dargestellt und analysiert. Die Analyse ergab 87.65 % HNO_3 , also eine tadellose Übereinstimmung mit der leider falschen „Theorie“, die 87.52 % verlangt. Ein Blick auf die Kurve aber lehrt, daß die „vierbasische Säure“ beim Abkühlen bei $-54\frac{1}{2}^{\circ}$ anfängt, Kristalle abzuschneiden, die erst bei -38° wieder schmelzen und das bekannte Monhydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 77.78 % Säure sind. Als Mutterlauge hinterbleibt schließlich das bei -66° schmelzende Kryohydrat ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; HNO_3) mit 72 Mol-% oder 90.1 Gewichts-% HNO_3 . Auch hier haben wir die Thermometeranalyse durch die Gewichtsanalyse bestätigt, indem wir eine Säure von 87.51 % teilweise erstarren ließen und Kristalle und Mutterlauge nach dem Trennen in der geschilderten Weise analysierten. Wir fanden:

Angewandte Säure:	Kristalle:	Mutterlauge:
I 87.51 %	81.79 %	88.37 %
II 87.59 %	81.88 %	89.01 %

Die Entmischung durch die Kristallisation ist auch hier evident, wenn auch die weit konzentriertere und mit den primitiven Mitteln nicht ganz zu entfernende Mutterlauge den Gehalt der Kristalle um einige Prozent zu hoch erscheinen läßt. Es wäre aber zwecklos gewesen, viel Mühe und Arbeit auf die vollständige Trennung der beiden Phasen zu verwenden, da ja die Kurve eine nicht minder verständliche und zuverlässige Sprache spricht, als die Gewichtsanalyse.

Interessant und lehrreich ist es, die Gefrierkurve der Wasser-Salpetersäuremischungen schematisch zu konstruieren unter der Voraussetzung, daß die von ERDMANN beschriebenen mehrbasischen Säuren wirklich existierten. Die Kurve müßte dann ungefähr so gestaltet sein, wie der gestrichelte Kurvenzug in beistehender Fig. 4,

d. h. die beiden reinen Komponenten und die vier aus ihnen gebildeten „Verbindungen“ müßten sechs Maxima der Kurve ergeben, zwischen denen fünf kryohydratische Minima liegen. Der wahre Verlauf der Kurve, welcher in der Figur mit eingezeichnet ist, zeigt keine Ähnlichkeit mit dem nach ERDMANN zu erwartenden.

Nachdem so die Gefrierpunktskurve der Wasser-Salpetersäure-Gemische und die quantitative Analyse in schönster Übereinstimmung

Kurve der Erstarrungstemperatur von Wasser-Salpetersäure-Gemischen.

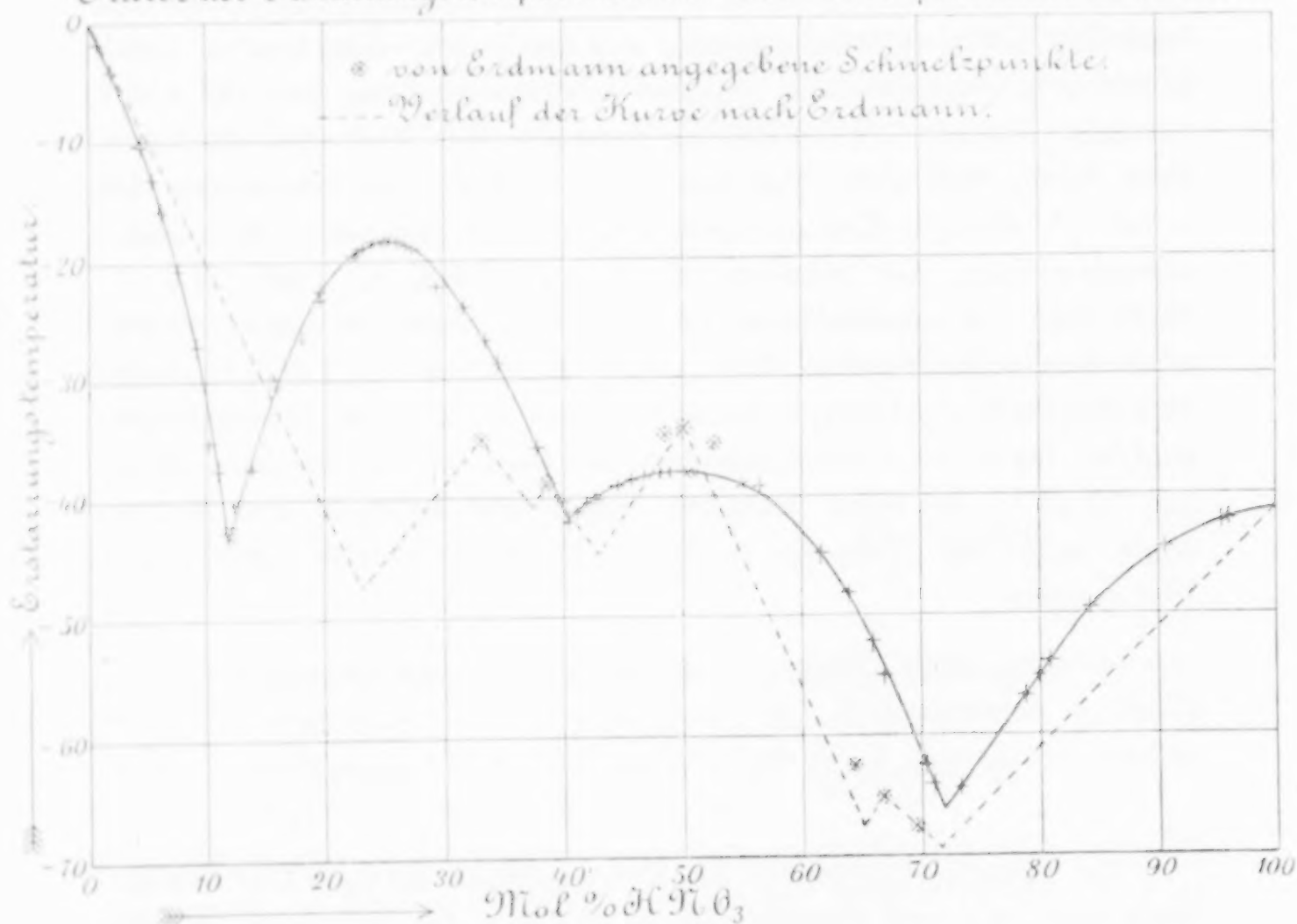


Fig. 4.

unsere Behauptung bestätigt haben, daß die von ERDMANN beschriebenen und mit bestem Erfolge analysierten mehrbasischen Salpetersäuren gar nicht existieren, könnte unsere Aufgabe als erledigt gelten. Wir haben aber doch noch neue, ganz unabhängige Mittel der Beweisführung gesucht, nicht etwa weil wir glaubten, daß noch irgend ein Fachgenosse an der Richtigkeit unserer Auffassung zweifeln könnte, sondern nur weil wir sehen wollten, wie sich diese anderen Mittel bewähren würden. —

Ein bequemer und sicherer Weg über die Natur der Wasser-

Salpetersäuregemische Aufschluß zu erhalten, ist die Leitfähigkeitsmessung. Einheitliche chemische Verbindungen, im besonderen auch reine Säuren, sind bekanntlich stets sehr schlechte Leiter der Elektrizität. Wenn also die Wasser-Salpetersäuregemische mit 63.64⁰/₀; 70.0⁰/₀; 77.78⁰/₀ und 87.51⁰/₀ Säure wenigstens bei tiefer Temperatur beständige, einheitliche Verbindungen sind, wie es ERDMANN annimmt, so muß die Leitfähigkeitskurve der Wasser-Salpetersäuregemische bei diesen Prozentgehalten Minima aufweisen. Wir haben deshalb die Leitfähigkeitskurven bei der Schmelztemperatur des Ammoniumchlorid-Kryohydrats (also bei etwa — 16⁰) aufgenommen. Die Messungen wurden mit Tauchelektroden eigener Konstruktion nach der KOHLRAUSCHSchen Methode ausgeführt.

Leitfähigkeit von Salpetersäure-Wassergemischen bei — 16⁰.

Nr.	Salpetersäure		Messdraht in mm	spez. Leit- fähigkeit	molek. Leit- fähigkeit
	Gew.- ⁰ / ₀	Mol.- ⁰ / ₀			
1	20.0	6.7	1640	0.391	110
2	25.0	8.7	1658	0.416	91.2
3	30.0	10.9	1670	0.434	77.0
4	35.0	13.3	1655	0.412	60.8
5	40.0	16.0	1643	0.391	49.3
6	45.0	19.0	1620	0.366	39.9
7	50.0	22.2	1594	0.333	31.9
8	52.0	23.7	1575	0.318	29.0
9	54.0	25.1	1555	0.299	26.0
10	56.0	26.7	1544	0.287	23.9
11	58.0	28.3	1523	0.272	21.6
12	60.0	30.0	1512	0.265	20.3
13	65.0	34.7	1472	0.238	16.5
14	70.0	39.9	1410	0.205	13.0
15	75.0	46.1	1308	0.163	9.52
16	77.0	48.9	1252	0.143	8.07
17	79.0	51.8	1150	0.116	6.34
18	82.0	56.6	1018	0.0893	4.67
19	85.0	61.8	848	0.0634	3.18
20	89.4	70.6	539	0.0317	1.50

Unter „Messdraht Millimeter“ sind die Ablesungen auf dem 2000 mm langen Messdraht eingetragen. Die Kapazität *C* wurde mit Hilfe von 0.1 n. KCl bei 0⁰ zu 85.83 bestimmt. Spezifische und molekulare Leitfähigkeit sind in ihrer Abhängigkeit von der molekularprozentischen Zusammensetzung beistehend graphisch dargestellt.

Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit zeigt den typischen Verlauf, wie er auch von den Lösungen anderer starker Elektrolyte zur Genüge bekannt ist. Eine Salpetersäure von etwa 11 Mol-% ist also bei -16° die „bestleitende“ Säure. Diese Kurve zeigt ebenso wenig wie die der molekularen Leitfähigkeit die vier Minima, die vorhanden sein müßten, wenn die ERDMANNschen mehrbasischen Salpetersäuren existierten. Interessant und wichtig sind jedoch die

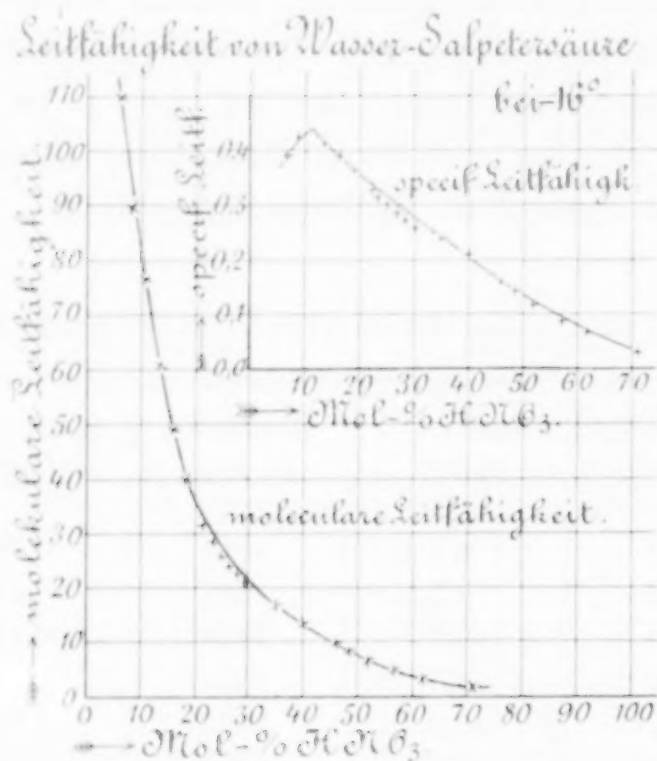


Fig. 5.

Abweichungen, welche die durch Messung gefundenen Punkte von dem regelmäßigen Verlauf der Kurven — namentlich bei derjenigen der spezifischen Leitfähigkeit zeigen. Diese Abweichungen liegen um 25 und um 50 Mol-% herum: Sie sind ein interessantes und ein sicheres Anzeichen dafür, daß die bei -18.4° und bei -38° in fester Form beständigen Hydrate $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch bei -16° in flüssigem Zustande zum Teil existieren. Daß die Abweichungen bei steigendem Gehalt der Säure allmählich auftreten und allmählich wieder verschwinden, ist eine Folge der Gleichgewichtsverhältnisse in den Lösungen. Wenn die Hydrate in flüssiger Form sehr weitgehend oder gar ganz beständig wären, müßten die Abweichungen als scharfe Minima mit sehr kleinen Leitfähigkeiten auftreten. Aus dem Betrage der Abweichungen läßt sich schließen, daß das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beständiger ist, als das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ein Schluss, der weiterhin noch seine Bestätigung finden wird.

Ein beliebtes und deshalb häufig, aber meist ohne die erforderliche Kritik angewendetes Verfahren, „Hydrate“ in Lösungen verdünnter Säuren nachzuweisen, ist die Ermittlung der Volumgewichte. „Knicke“, und zwar in der Regel mit großer Kunst und gelinder Gewalt in den Volumgewichtskurven aufgefundene „Knicke“ zeigen dann so viel „Hydrate“ an, als der Geduld des Experimentators entsprechen. Diese Methode ist auch von VELEY schon vor einigen Jahren mit bestem Erfolg bei der Salpetersäure angewendet worden, jedoch passen seine sechs „Hydrate“ nur schlecht zu den „Verbindungen“ ERDMANNs, weshalb er von Letzterem wohl auch durch Nichtzitiertwerden bestraft wurde.

Da nun aus einer sehr umfangreichen Literatur zur Genüge bekannt ist, daß die Volumgewichtskurven über die Existenz von Hydraten verlässlichen Aufschluß nicht geben, so nahmen wir unsere Zuflucht zu einem anderen, im Prinzip jedoch verwandten Hilfsmittel. ERDMANN nimmt an — und wir freuen uns, hier ausnahmsweise zustimmen zu können — daß seine mehrbasischen Salpetersäuren bei tieferer Temperatur beständiger sind, bei steigender Temperatur aber mehr und mehr in Wasser und Salpetersäure zerfallen. Also eine Temperaturänderung ist mit einem Reaktionsverlauf verbunden, wie es ja ganz allgemein der Fall ist in Systemen, in welchen sich Reaktionen mit Wärmetönung das Gleichgewicht halten. Nun sind aber auch Reaktionen im allgemeinen mit Volumänderungen verbunden, folglich müssen sich bei Temperaturänderungen den gewöhnlichen, durch den physikalischen Ausdehnungskoeffizienten bedingten Volumänderungen Reaktionsvolumänderungen überlagern, über die das Dilatometer Aufschluß geben kann. Wir haben diesen Weg mit bestem Erfolge betreten. Die selbstgefertigten Dilatometer faßten durchschnittlich 3 ccm, während die sorgfältig kalibrierten Kapillaren auf 1 mm Länge durchschnittlich 0.0007 ccm aufnahmen. Volumänderungen von 0.01% konnten also noch mit Sicherheit abgelesen werden. Am Boden trugen die Dilatometer sehr feine Kapillaren, durch welche die Säure angesaugt wurde. Nachdem dies geschehen war, wurden die Kapillaren zugeschmolzen. Alle Dilatometer kamen gleichzeitig in den Thermostaten, der nacheinander auf 30°, 15°, 0° und –17° gebracht wurde, so daß kleine Fehler in der Temperatureinstellung ohne Einfluß blieben, da die Kontraktionen aller untersuchten Säuren gleichzeitig abgelesen werden konnten. Alle Versuche wurden doppelt, einzelne Reihen dreifach ausgeführt. Die Parallelversuche gaben untereinander Ab-

weichungen von durchschnittlich 3% des Betrages der Kontraktion, so daß die in der folgenden Tabelle benutzten Mittelwerte, Unsicherheiten von durchschnittlich wenig mehr als 1% aufweisen dürften. Die Tabelle gibt die Kontraktion beim Abkühlen der Säuren um je 15°, ausgedrückt in Tausendsteln des Säurevolums bei 0°. Es wurde abgekühlt von 30° bis 15°, von 15° auf 0°, von 0° auf -17°. Um vergleichbare Zahlen zu haben, wurden aber die Zahlen der letzten Reihe mit $\frac{15}{17}$ multipliziert in die Tabelle eingetragen.

Kontraktion von Wasser-Salpetersäure-Gemischen beim
Abkühlen.

Nr.	Salpetersäure		Kontraktion abgekühlt von		
	Gew.-%	Mol.-%	30° bis 15°	15° bis 0°	0° bis -15°
1	25.0	8.7	8.3	7.5	6.8
2	35.0	13.3	9.2	8.6	8.4
3	45.0	19.0	11.6	11.1	10.6
4	50.0	22.2	13.1	12.4	11.9
5	54.0	25.1	12.7	12.3	11.9
6	60.0	30.0	13.5	13.4	13.2
7	63.6	33.3	14.2	14.0	14.0
8	70.0	39.9	15.3	14.4	14.6
9	75.0	46.1	15.6	15.0	14.0
10	77.0	48.9	—	14.9	—
11	77.77	50.0	15.3	14.9	13.3
12	80.0	53.3	15.7	15.0	14.2
13	89.4	70.6	16.1	15.4	14.9

Während nun die Zahlen im allgemeinen mit steigendem Säuregehalt größer werden, treten doch bei 25 und 50 Mol-% Salpetersäure deutliche Minima auf, die bei der graphischen Darstellung in Fig. 6⁸ weit besser zum Ausdruck kommen. Die Kurve zeigt auf den ersten Blick, daß die Volumkontraktion bei den genannten Säuregehalten, und nur bei diesen, ganz ausgezeichnete Werte annimmt. Die ERDMANNschen „Verbindungen“ aber mit $33\frac{1}{3}$, 40 und $66\frac{2}{3}$ Mol-% Säure verraten sich auch hier durch nichts. Also auch das Studium der Volumänderung der verschiedenen Säuren mit der Temperatur hat in voller Übereinstimmung mit dem früheren ergeben, daß nur die Hydrate $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existieren, diese aber auch schon in flüssiger Form.

Das bei 50 Mol-% auftretende Minimum ist am ausgeprägtesten bei der Kurve, welche das Verhalten bei der tiefsten Temperatur, von 0° bis -15° , darstellt. Das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist also bei der tiefsten Temperatur in der größten Konzentration vorhanden, es bildet sich demnach unter Wärmeentwicklung. Bei steigender Temperatur bildet es sich immer unvollständiger, wodurch das Minimum in der Kurve bei 50 Mol-% immer undeutlicher wird.

Das Minimum bei 25 Mol-% verhält sich augenscheinlich gerade umgekehrt: es tritt mit steigender Temperatur immer stärker

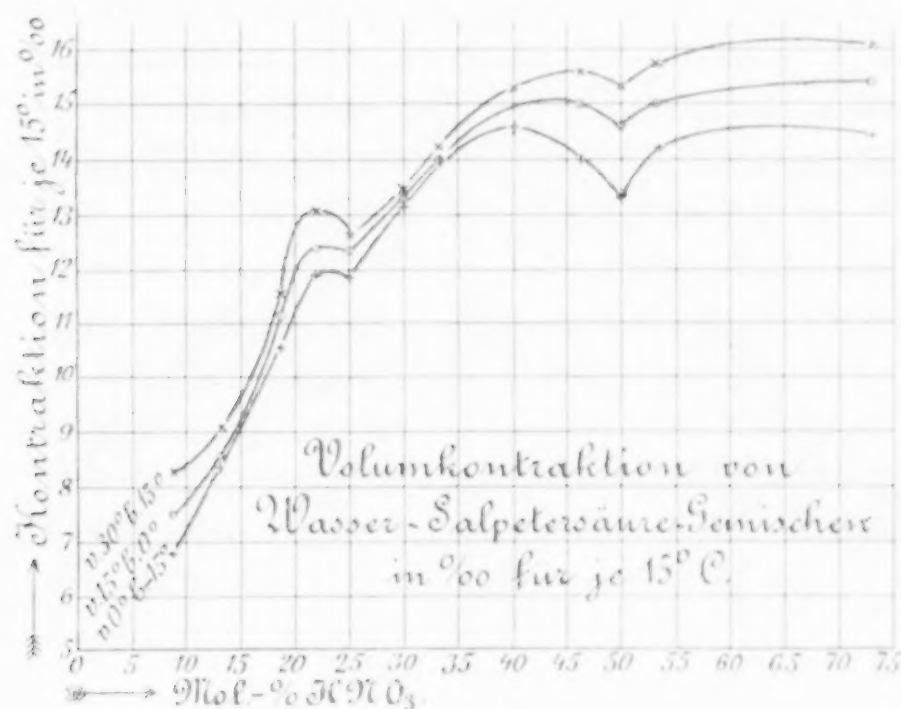


Fig. 6.

hervor. Man könnte daraus schließen, daß sich das Hydrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Wärmeabsorption bildet, also wirklich bei höherer Temperatur beständiger ist. Es ist jedoch zu bedenken, daß hier sehr wohl das merkwürdige Verhalten des Wassers, sich bei tiefen Temperaturen beim Abkühlen auszudehnen, die Resultate sehr weitgehend beeinflussen wird. Der Teil der Kurve für 0° bis -15° zwischen 20 und 25 Mol-% Säure würde sicher sehr viel höher liegen, das heißt, die Kontraktion dieser Mischung würde sehr viel stärker sein, wenn diese Mischung nicht schon sehr viel „unverändertes“ Wasser enthielte, das durch seine Ausdehnung beim Abkühlen die Kontraktion verkleinert. Es wäre wohl interessant gewesen, die Kurven auch noch für höhere und tiefere Temperaturen zu konstruieren, doch blieb uns hierfür keine Zeit.

Die Abflachung der Maxima in der Kurve der Erstarrungstemperaturen.

Werden zu 100 Molen eines Stoffes *C* eine steigende Anzahl Mole des Stoffes *A* gesetzt, so fällt, wenn keine Reaktion zwischen den Stoffen erfolgt, der Erstarrungspunkt des Stoffes *C* nach dem Satze von *BLAGDEN* proportional dem Zusatze von *A*. Besteht der Stoff *C* aus je einem Mol *A* und *B*, so wird an diesen Beziehungen nichts geändert, wenn nur der Stoff *C* in geschmolzenem Zustande

Gefrierpunkt-Erniedrigung dissociierender Stoffe $(AB) \rightleftharpoons A+B$.

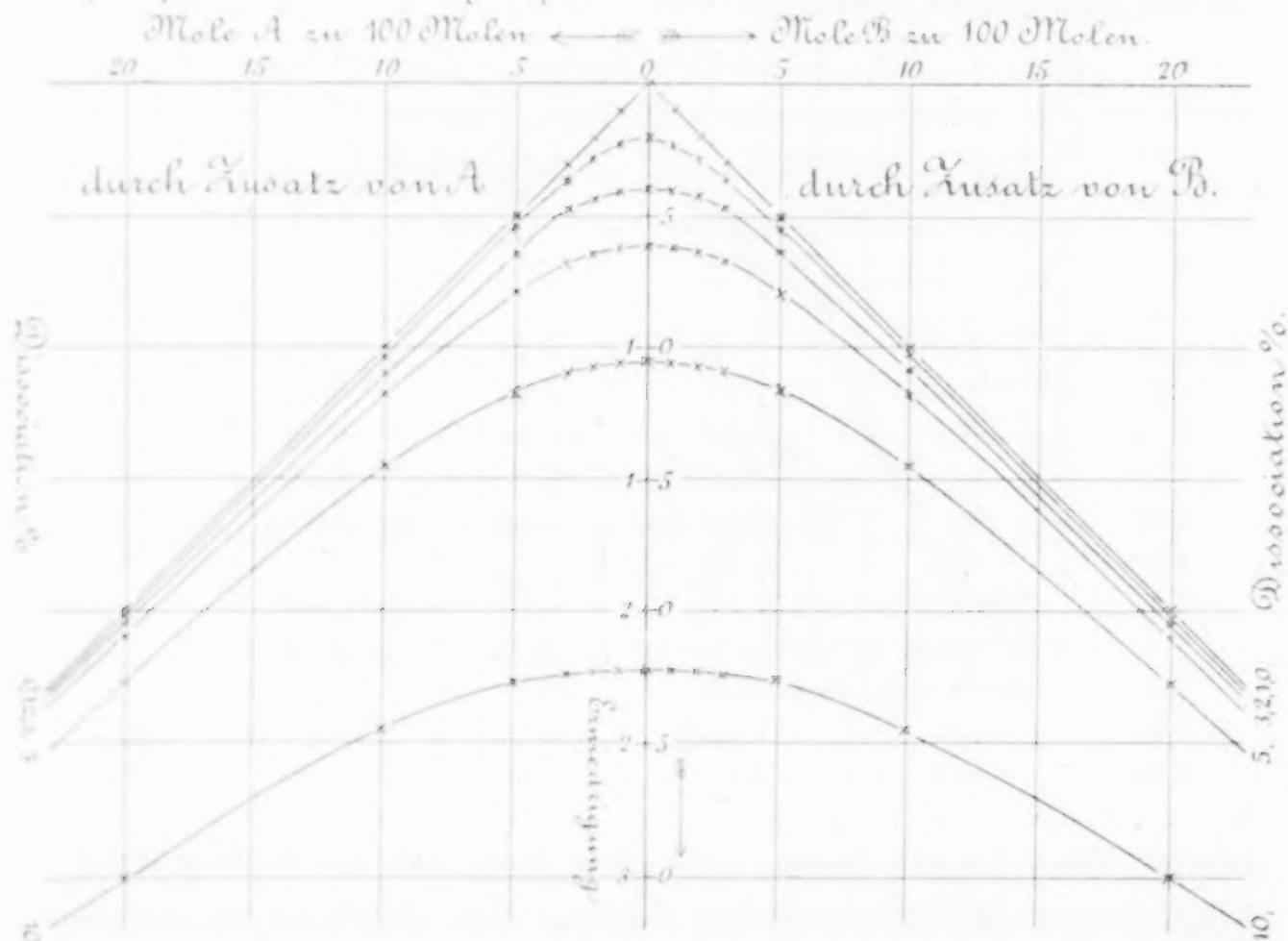


Fig. 7.

undissoziiert vorhanden ist. Der Stoff *A* beeinflusst den Schmelzpunkt von *C* gerade so, wie jeder andere fremde Stoff. Die Komponente *B* wirkt gerade so, wie die Komponente *A*. Stellt man die Gefrierpunktserniedrigungen, welche *C* durch *A* resp. durch *B* erleidet, in der Weise graphisch dar, daß man die Gefrierpunktserniedrigungen nach unten abträgt (siehe Fig. 7), den Zusatz an Molen *A* nach rechts, den an Molen *B* nach links, so erhält man zwei gerade, gleich stets geneigte Linien, die sich im Nullpunkte des Koordinatensystems unter einem Winkel schneiden.

Ist aber die Schmelze des Stoffes *C* bei der Schmelztemperatur schon teilweise in *A* und *B* zerfallen, so treten bei Zusatz der Komponenten *A* oder *B* kompliziertere Verhältnisse auf, die sich unter gewissen Voraussetzungen leicht rechnerisch verfolgen lassen. Zwischen *A*, *B* und *C* besteht die Beziehung



in welcher Gleichung die beiden entgegengesetzten Pfeile das bestehende Gleichgewicht anzeigen. Sind *a*, *b* und *c* die zu den Molekelgattungen gehörigen Konzentrationen, so ist

$$a \cdot b = c \cdot k,$$

worin *k* eine im allgemeinen von der Temperatur abhängige Konstante ist. Für die Schmelztemperatur hat die Konstante einen bestimmten Wert, für die durch Zusätze erniedrigten Schmelztemperaturen, die ja bei verdünnten Lösungen nicht weit abliegen, wird man ohne großen Fehler dieselbe Konstante wählen können, *a* ist bei der reinen Schmelze von *C* natürlich gleich *b*.

Setzen wir nun eine weitere Anzahl *x* von Molekeln des Stoffes *A* zu der Schmelze, so werden diese den Schmelzpunkt der teilweise dissoziierten Schmelze nicht in demselben Maße herunterdrücken, als es bei der undissoziierten Schmelze der Fall wäre. Denn da *a* durch den Zusatz von *A* vergrößert ist, so ist

$$a \cdot b > c k$$

geworden; es wird also durch Bildung undissoziierten Stoffes *a* und *b* kleiner werden, *c* aber größer, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Gefrierpunktserniedrigung wird demnach kleiner ausfallen, als es dem Betrage von *x* entspricht, da die gefrierpunktserniedrigenden Stoffe *A* und *B* teilweise verschwinden unter Bildung des Stoffes *C*. Folglich wird die Kurve der Gefrierpunktserniedrigungen eine weniger steile sein, beide Äste treffen sich im Schnittpunkte mit horizontaler Tangente. Hierauf haben schon STORTENBECKER¹, ROOZEBOOM², LE CHATELIER³ und VAN'T HOFF⁴ hingewiesen, jedoch ist der Zusammenhang zwischen der Gestalt

¹ Zeitschr. phys. Chem. 3, 11; 10, 201.

² Zeitschr. phys. Chem. 4, 31.

³ Zeitschr. phys. Chem. 21, 557.

⁴ Vorlesungen, S. 62 ff.

der Kurve und dem Dissoziationsgrade des Stoffes C noch nicht näher untersucht worden. Es leuchtet aber ein, daß man über den Dissoziationsgrad von C Aufschluß erhalten kann, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen vergleicht, welche A oder B , die Komponenten von C , hervorbringen im Vergleich zu den Erniedrigungen, welche ein fremder Stoff D bewirkt. Es soll hier zunächst an der Hand eines möglichst einfachen Beispiels berechnet werden, wie sich die durch Zusatz einer Komponente bewirkte Gefrierpunktserniedrigung eines dissoziierenden Stoffes mit dem Dissoziationsgrade des letzteren ändert. Es sei, wie oben angenommen,



also ein Fall, wie er bei dem Salpetersäure-Monohydrat vorliegen könnte, wenn man von der Ionenspaltung absieht:



Die Mengenverhältnisse sollen immer so gewählt sein, daß die potentielle Menge an C 100 Mol beträgt, daß also nach vollständigem Rückgängigmachen der Dissoziation 100 Mol C vorhanden wären. Die Zusätze x an A sollen in Molen auf diese 100 Mol C ausgedrückt sein. Es ist dann in Molen:

$$B + C = 100; A = B + x,$$

oder auch sehr nahe $b + c = 100; a = b + x$.

Im Gleichgewichtszustande ist also die Konzentration der schmelzpunkterniedrigenden Molekeln A und B

$$a + b = 2b + x.$$

Diese erniedrigen den Schmelzpunkt der $100 - b$ Molekeln C

um

$$y = (2b + x) \frac{100}{100 - b} t^0,$$

wenn der Schmelzpunkt von 100 Molen C durch jedes fremde Mol um t^0 erniedrigt wird. Die letzte Gleichung gibt die Schmelzpunktserniedrigung y in ihrer Abhängigkeit von dem Zusatz x der Komponente A und der durch Dissoziation entstandenen Komponente b . Letztere ist von dem Dissoziationsgrade abhängig, ändert sich also mit diesem, die Kurve kann also nur eine bestimmte werden, wenn

über den Dissoziationsgrad in bestimmter Weise verfügt wird. Dies geschieht durch Festsetzungen bezüglich der Dissoziationskonstante in der Gleichung

$$a \cdot b = c \cdot k.$$

Setzt man hier für a und c die oben gefundenen Werte $a = b + x$ und $c = 100 - b$ ein, so ist

$$(b + x) \cdot b = (100 - b) k$$

oder
$$b^2 + (x + k)b - 100k = 0$$

also
$$b = -\frac{x + k}{2} + \sqrt{\frac{(x + k)^2}{4} + 100k}$$

oder, wenn man diesen Wert für b in den obenstehenden Ausdruck für y einsetzt

$$y = \left[2 \left(-\frac{x + k}{2} + \sqrt{\frac{(x + k)^2}{4} + 100k} \right) + x \right] \cdot \frac{100}{100 - \left(-\frac{x + k}{2} + \sqrt{\frac{(x + k)^2}{4} + 100k} \right)}.$$

Hier sind nun x und y lediglich in ihrer wechselseitigen Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante k dargestellt, da x , y und t experimentel bestimmt werden können, so kann aus diesen Daten die Konstante k , mithin der Dissoziationsgrad des reinen Stoffes C ermittelt werden.

Wir wollen nun eine Anzahl solcher Gefrierpunktserniedrigungskurven berechnen und graphisch darstellen für die Fälle, daß in der reinen Schmelze des Stoffes C bei Schmelztemperatur 1, 2, 3, 5, 10, 20% dissoziiert sind. Wenn 1% zerfallen ist, so ist $a = b = 1$; $c = 99$, also

$$k = 1^2 : 99 = 0.01010.$$

Sind 2% zerfallen, so ist $a = b = 2$; $c = 98$, also

$$k = 2^2 : 98 = 0.04082$$

u. s. w. Die Werte von k für einen Zerfall von 3, 5 und 10% sind in der hier folgenden Tabelle angegeben. Ebenso sind hierin

die Werte zusammengestellt, welche sich nach obigen Formeln für b und die Gefrierpunktserniedrigung y berechnen, wenn sich die Dissoziation des reinen Stoffes bei Schmelztemperatur von 0 bis 20% ändert und x , der Zusatz an der Komponente A , von 0 bis 20 Mol ansteigt.

Gefrierpunkts-Erniedrigung eines dissozierenden Stoffes
 $(AB) \rightleftharpoons A + B$
 durch steigenden Zusatz einer Komponente (A).

Dissoziation von ($A B$)	0 %	1 %	2 %	3 %	5 %	10 %	20 %
Dissoziationskonst. k	0.00000	0.01010	0.04082	0.09278	0.2632	1.1111	5.000
Werte von b für $x =$	0	0.000	1.000	2.000	3.000	5.000	10.000
	1	0.000	0.620	1.566	2.549	4.537	9.538
	2	0.000	0.413	1.243	2.175	4.122	9.099
	3	0.000	0.302	1.009	1.870	3.751	8.684
	5	0.000	0.185	0.710	1.424	3.134	7.919
	10	0.000	0.100	0.392	0.848	2.124	6.359
	20	0.000	0.050	0.198	0.452	1.225	4.362
Werte von y für $x =$	0	0.000	2.020	4.082	6.186	10.53	22.22
	1	1.000	2.254	4.198	6.258	10.55	22.19
	2	2.000	2.838	4.543	6.491	10.68	22.22
	3	3.000	3.613	5.069	6.869	10.91	22.31
	5	5.000	5.380	6.466	7.961	11.63	22.63
	10	10.000	10.21	10.83	11.80	14.56	24.26
	20	20.000	20.11	20.44	21.00	23.73	30.03

In der vorstehenden Figur 7 ist der Verlauf der Gefrierpunkts-erniedrigungskurven für Dissoziationsgrade von 1%, 2%, 3%, 5% und 10% dargestellt.

Als Nullpunkt für die Temperatureintragen ist die Temperatur gewählt, bei welcher der Stoff schmelzen würde, wenn seine Schmelze gar nicht dissoziiert wäre. Man könnte diese Temperatur als den theoretischen Schmelzpunkt bezeichnen. Der wirkliche Schmelzpunkt liegt nun um so tiefer, je mehr schmelzpunkterniedrigende Spaltungsmolekeln A und B auftreten, und die durch steigenden Zusatz von A oder B hervorgerufenen Kurven flachen sich mehr und mehr ab.

Analog soll nun auch berechnet werden, wie sich der Gefrierpunkt eines Stoffes AB_3 durch Zusatz der Stoffe A resp. B ändert, wenn AB_3 mehr oder weniger weitgehend zerfällt nach der Gleichung:



Bezeichnen wir die Konzentrationen von A mit a , von B mit b und von AB_3 mit c , so ist

$$a \cdot b^3 = c k.$$

In der reinen Schmelze von AB_3 ist $b = 3a$. Es lässt sich nun ganz analog wie oben ausrechnen, wie sehr der Schmelzpunkt des

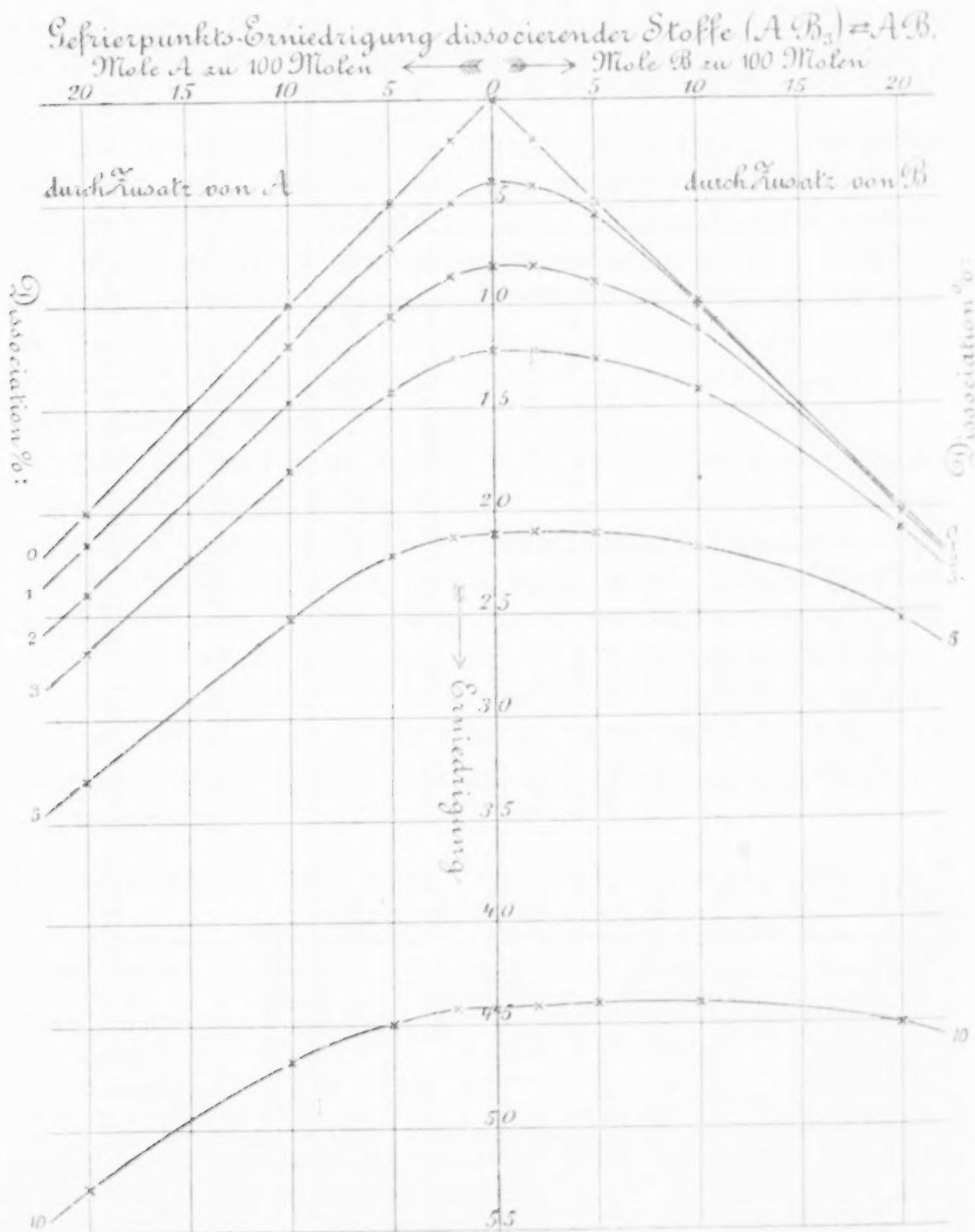


Fig. 8.

Gefrierpunkts-Erniedrigung eines dissoziierenden Stoffes
 $(AB_3) \rightleftharpoons A + 3B$

durch steigenden Zusatz einer Komponente

Zusatz von A

Zusatz von B

10 ‰	5 ‰	3 ‰	2 ‰	1 ‰	0 ‰	\leftarrow Dissoziation von $(AB_3) \Rightarrow$	0 ‰	1 ‰	2 ‰	3 ‰	5 ‰	10 ‰
3000	178	22.5	4.40	0.273	0.000	\leftarrow Dissoziationskonstante $k \Rightarrow$	0.000	0.273	4.40	22.5	178	3000
30.00	15.00	9.00	6.00	3.00	0.00	0	0.00	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00
28.65	13.71	7.81	4.92	2.15	0.00	2	0.00	0.553	1.53	2.52	4.52	9.52
26.93	12.32	6.73	4.09	1.70	0.00	5	0.00	0.164	0.927	1.86	3.82	8.81
24.71	10.80	5.71	3.40	1.37	0.00	10	0.00	0.0266	0.331	1.01	2.79	7.68
21.70	9.08	4.69	2.75	1.10	0.00	20	0.00	0.0034	0.0539	0.251	1.29	5.63
44.4	21.1	12.4	8.30	4.04	0.00	0	0.00	4.04	8.30	12.4	21.1	44.4
44.4	21.3	12.7	8.70	4.90	2.00	2	2.00	4.24	8.23	12.4	21.0	44.3
45.0	22.3	14.3	10.6	7.30	5.00	5	5.00	5.67	8.79	12.7	21.1	44.1
46.8	25.3	17.9	14.7	11.9	10.0	10	10.00	10.1	11.4	14.2	21.8	44.1
52.8	33.1	26.7	23.9	21.5	20.0	20	20.00	20.0	20.2	21.1	25.5	45.1

Werte von
 $x \leftarrow b \mid a \Rightarrow x$
für $x =$

Werte von

x

für $x =$

Stoffes AB_3 durch Zusätze von A resp. von B geändert wird, wenn AB_3 in reiner Schmelze zu 0; 2; 5 u. s. w. Prozent dissoziiert ist. Die Resultate dieser Rechnung sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt: (S. Tabelle S. 40.)

In vorstehender Fig. 8 sind die Resultate ebendieser Tabelle graphisch dargestellt worden. Die Kurven sind mit zunehmendem Dissoziationsgrad zunehmend unsymmetrisch und flacher werdend, bei starker Dissoziation ist der Schmelzpunkt der reinen Verbindung ein Minimum. Es liegt also hier der interessante Fall vor, daß der Schmelzpunkt des Stoffes (AB_3) durch Zusatz von A oder von B erhöht wird.

Es liegt nun der Gedanke nahe, mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeiten und der vollständig bekannten Schmelzpunktkurve der verdünnten Salpetersäure Schlüsse zu ziehen auf den Grad des Zerfalles der Salpetersäurehydrate bei ihren Schmelztemperaturen. Obgleich der vorliegende Fall ein sehr komplizierter ist, weil die Salpetersäure einerseits zwei Hydrate bildet, andererseits die starke Ionenbildung ihre Einflüsse geltend macht, so wurde doch versucht, der Frage näher zu treten.

Zunächst wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der beiden Salpetersäurehydrate ermittelt. Es war das eine mühsame und recht schwierige Aufgabe, da Gefrierpunktsbestimmungen bei so niedrigen Temperaturen in hohem Maße durch äußere Einflüsse, namentlich durch die Strahlung der Umgebung zu leiden haben. Auch ist es schwierig, Stoffe von sicher feststehendem Molekulargewicht zu finden, die sich in konzentrierter Salpetersäure unverändert und bei so tiefer Temperatur genügend reichlich lösen. Als geeignete Stoffe gelangten schließlich Pikrinsäure und Essigsäure zur Anwendung.¹

Gefrierpunktserniedrigung des Monohydrats $HNO_3 \cdot H_2O$ durch Pikrinsäure.

Lösungsmittel Mole	Gelöste Mole	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulare Erniedrigung	Konstante K
0.5626	0.00231	0.18°	0.438°	3540
0.5626	0.00457	0.36°	0.443°	3590

¹ Die mühsamen Versuche zur Bestimmung der molekularen Erniedrigung wurden von meinem Assistenten Herrn Dr. Münch mit großer Umsicht und Geduld im April und Mai 1904 durchgeführt. Da es nicht möglich war, diese Versuche früher anzustellen, blieb die im übrigen schon Anfang September 1903 abgeschlossene Arbeit so lange liegen.

Gefrierpunktserniedrigung des Trihydrats $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch
Essigsäure.

Lösungsmittel Mole	Gelöste Mole	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulare Erniedrigung	Konstante K
0.2946	0.00362	0.210°	0.171°	2003
0.2946	0.00790	0.475°	0.177°	2075
0.2946	0.01402	0.875°	0.184°	2175

Wir hatten ursprünglich die Absicht, wie oben angegeben, aus den zuletzt mitgeteilten Daten und der früher ermittelten Gefrierpunktskurve der verdünnten Salpetersäure zu berechnen, wie weit wohl die Salpetersäurehydrate in ihren Schmelzen bei Schmelztemperatur bestehen. Inzwischen hat aber der eine von uns die Frage nach dem Grade des Zerfalls dissoziierender Stoffe in ihren Schmelzen zum Gegenstande einer eigenen ausgedehnten Untersuchung¹ gemacht, so daß hier nicht näher auf diesen Gegenstand eingegangen werden soll.²

¹ Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. Wien; mathem. natur. Abteilung, Sitzung vom 7. Juli 1904.

² Nachtrag bei der Korrektur: Die Kurventafeln sind nach Photographien von in sehr großem Maßstabe auf das Sorgfältigste ausgeführten Zeichnungen angefertigt. Leider ist die Wiedergabe in vorstehenden Figuren eine wenig getreue, ich stelle den Fachgenossen, die sich für die getreue Wiedergabe interessieren, gern Photographien zur Verfügung. F. W. K.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, September 1903 und Juni 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1904.

Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren.

Von

HERMANN GROSSMANN und HANS KRÄMER.

Wenn es auch noch nicht gelungen ist, aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von gemischten Lösungen verschiedenartiger Elektrolyte in jedem Falle quantitative Beziehungen für das in der Lösung bestehende Gleichgewicht herzuleiten, so geben uns die Zahlen für die Leitfähigkeit doch häufig darüber Aufschluss, ob in der Lösung eine Vereinigung der verschiedenen Ionen zu einem Komplex stattgefunden hat.¹

In einer früheren Mitteilung² konnten wir, fast gleichzeitig mit ROSENHEIM und BERTHEIM,³ nachweisen, daß die lösliche Molybdänsäure sich mit Wein-, Äpfel- und Zitronensäure zu ausgezeichnet leitenden komplexen Verbindungen vereinigen kann. Die Existenz derartiger komplexer Säuren ergab sich mit Sicherheit aus dem

¹ Von den Arbeiten, welche sich mit gemischten Elektrolyten beschäftigen, seien die hauptsächlichsten hier angeführt: GROTH, *Wied. Ann.* **18** (1883), 177. — BENDER, *Wied. Ann.* **22** (1884), 179; **31** (1887), 872. — BOUTY, *Compt. rend.* **103** (1886), 39; **104** (1887), 1699. — KLEIN, *Wied. Ann.* **27** (1886), 151. — ARRHENIUS, *Wied. Ann.* **30** (1887), 51. — KISTIAKOWSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 97. — MOORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **9** (1892), 327. — WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 35; **14** (1894), 506. — WAKEMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **15** (1894), 159. — MAGNANINI, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 59; **11** (1893), 281; *Gazz. chim.* **20** (1891), 428; **21** II, (1892), 134, 215; **22** I (1892), 541. — MAC GREGOR, *Phil. Mag.* [5] **41** (1896), 276; *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 529. — MAC GREGOR u. ARCHIBALD, *Phil. Mag.* [5] **45** (1889), 151. — PETERSEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 410. — ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453. — BARMWATER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 131, 424. — SABAT, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 224. — WOLF, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 322. — RUDOLF, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 257.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1606—1610.

³ *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 427.

Umstände, daß die Leitfähigkeit der gemischten äquimolekularen Lösungen bedeutend größer war als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Bei der Essigsäure und der Bernsteinsäure zeigte sich umgekehrt die Summe der Leitfähigkeiten größer als das Leitvermögen des Gemisches. Damit stimmt das chemische Verhalten beider Säuren überein.¹ Bei der Oxalsäure und der von ROSENHEIM gemessenen Jodsäure läßt sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen kein bestimmter Schluß ziehen, ob in der Lösung die Komplexsäure existiert, oder ob dieselbe in die Komponenten gespalten ist. Bestimmtere Ergebnisse wurden speziell für die Molybdänoxalsäure,² die in festem Zustand isolierbar ist und gut charakterisierte Salze bildet, durch Messungen dieser Verbindungen erwartet. Eine weitere Ausdehnung dieser Untersuchung auf die komplexen Salze der Wein-, Äpfel- und Zitronensäure wurde veranlaßt durch die noch unentschiedene Frage nach der Konstitution der in optischer Hinsicht so interessanten Salze der Oxybernsteinsäuren.³ Während die Unlöslichkeit der Wolframsäure in Wasser und Säuren keine Messungen der komplexen Säuren gestattete, bot eine Untersuchung der komplexen wolframhaltigen Salze keine Schwierigkeit. Die nahen Beziehungen der beiden anorganischen Metallsäuren zeigten sich auch in ihren Komplexverbindungen mit den organischen Säuren.

I. Komplexe Oxalate.

Außer der erwähnten komplexen Molybdänoxalsäure stellte ROSENHEIM noch folgende verschiedene Arten komplexer Molybdän- und Wolframoxalate dar:

1. $R^1_2O(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$
 $R^1_2O(WO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$
2. $R^1_2O(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$
3. $R^1HO(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O,$

wobei R^1 ein einwertiges Alkaliradikal bedeutet. Die beiden ersten Typen sind neutrale Salze, der dritte ist ein saures Salz. Als Beweis für die komplexe Konstitution dieser Körper führt ROSENHEIM folgende Gründe an. Die sauren Metalloxyde werden in der Kälte durch Mineralsäuren nicht gefällt; erst nach längerem Kochen mit

¹ ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **4**, 361.

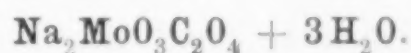
² l. c.

³ ROSENHEIM und ITZIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 707.

starker Salzsäure und Zerstörung des Komplexes fällt ein Niederschlag der Metallsäuren; ferner wird beim Kochen jener Salze mit Vanadinsäure die Vanadinsäure nicht reduziert, während freie Oxalsäure und saure Oxalate Vanadinsäure augenblicklich reduzieren. Bei obigen Komplexen müssen also die Valenzen des Oxalsäurerestes vollständig abgesättigt sein und die Verbindungen den Typus neutraler Oxalate haben.

Zu erwähnen sind ferner die von ROSENHEIM¹ mitgeteilten Versuche, die Überführungszahlen und das Leitvermögen einiger komplexen Oxalate festzustellen; jedoch liegen die an verschiedenen Stellen für das Leitvermögen derselben Körper angegebenen Zahlen so weit auseinander, daß eine Wiederholung der Messungen an den komplexen Oxalaten notwendig war. Erst wenn das Leitvermögen dieser Körper festgestellt war und sich hieraus etwas über ihre Konstitution aussagen ließe, konnte mit Aussicht auf Erfolg zur Untersuchung der anderen Komplexe geschritten werden.

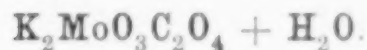
Zur Untersuchung gelangten die gut kristallisierten Salze $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, deren Formeln in Übereinstimmung mit den früheren Angaben gefunden wurden. Die Versuchsanordnung bei den Messungen war die früher beschriebene.²



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4345 g ($\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$).

$v = 10^{-3} \varphi$	$t = 15^\circ \text{C.}$	$t = 25^\circ \text{C.}$	c
32	70.0	88.0	0.0240
64	74.1	94.5	0.0242
128	78.3	99.9	0.0242
256	82.6	105.4	0.0242
512	87.6	111.7	0.0242
1024	94.2	120.2	0.0242



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4848 g ($\text{K}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$).

$v = 10^{-3} \varphi$	$t = 15^\circ \text{C.}$	$t = 25^\circ \text{C.}$	c
32	84.2	107.5	0.0243
64	89.7	114.5	0.0243
128	94.8	121.0	0.0243
256	99.2	126.6	0.0243
512	103.8	132.5	0.0243
1024	109.8	140.8	0.0247

¹ ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 225; 21 (1899), 15.

² Vergl. auch KRÄMER, Dissertation, Münster i/W. 1904.

Unter c ist der Temperaturkoeffizient angegeben, welcher nach der Formel $c = \frac{1}{\kappa} \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}$ berechnet wurde, wobei κ_2 und κ_1 die spezifischen Leitvermögen bei den Temperaturen t_2 und t_1 , κ den Mittelwert $\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}$, welcher der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$ entsprechen würde, bezeichnet.

Nach der Regel von OSTWALD soll die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit eines Salzes einer zweibasischen Säure von $v = 32$ bis $v = 1024$ Liter bei 25°C . 20—25 Einheiten betragen. Betrachten wir in dieser Hinsicht unsere beiden Tabellen, so finden wir, daß diese Zunahme bedeutend überschritten wird. Da die komplexen Salze als ausgesprochen zweibasische Salze reagieren, so kann die Überschreitung der Differenz wohl dadurch hervorgerufen werden, daß der Komplex in den stärkeren Verdünnungen nicht mehr beständig ist, sondern hydrolytisch gespalten wird. Der Zerfall des Komplexes hängt bei niedriger Temperatur nur von der Konzentration ab, wie die Konstanz der angegebenen Temperaturkoeffizienten zeigt. Ein Vergleich beider Tabellen lehrt ferner, daß die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei 25°C . in allen Konzentrationen fast genau 20 Einheiten höher liegt als die des Natriumsalzes; dieses entspricht der Tatsache, daß die Beweglichkeit des K-Ions ungefähr 20 Einheiten größer ist als die des Na-Ions.

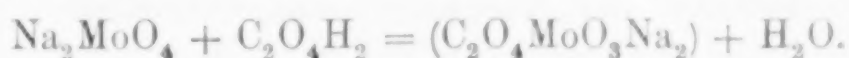
Herr Dr. ROSENHEIM hatte die Freundlichkeit, uns einige Daten über seine Messungen am festen Ammoniummolybdänoxalat und Natriumammoniummolybdänoxalat mitzuteilen, welche wir mit seiner Erlaubnis anführen. Die Zahlen sind mit dem theoretischen Faktor 1.063 auf $[\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}]$ umgerechnet.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		$\text{NH}_4\text{NaMoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$v = 10^{-3} \varphi$	λ		λ
32	99.6		90.7
64	107.4		96.7
128	114.2 $\Delta_{-32} = 33.3$		102.9 $\Delta_{1024-32} = 32.7$
256	119.8		108.4
512	126.4		115.6
1024	132.9		123.4

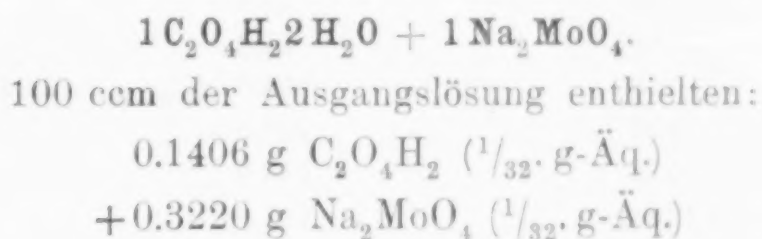
Beide Salze stimmen gut mit den Messungen des Natrium- und Kaliumsalzes und zeigen auch in den stärkeren Verdünnungen den Eintritt eines Zerfalles des komplexen Ions. Da die Beweglichkeit

des (NH_4) -Ions kleiner ist als die des K-Ions, muß auch die Leitfähigkeit des (NH_4) -Salzes kleiner sein als die des Kaliumsalzes; dasselbe gilt auch für das (NH_4Na) -Salz.

Um zu untersuchen, ob die komplexen Salze sich direkt aus ihren Komponenten in der Lösung bilden, wurden äquimolekulare Lösungen von Oxalsäure und Natriummolybdat zusammengebracht. Während das feste Salz sich nach der Gleichung $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + \text{MoO}_3 = \text{C}_2\text{O}_4\text{MoO}_3\text{Na}_2$ gebildet hatte, geht jetzt die Reaktion im folgenden Sinne vor sich:



Das genau dasselbe Salz in Lösung vorhanden ist wie vorher, ersieht man aus folgenden Zahlen:



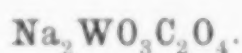
$v = 10^{-3} q$	λ
32	87.7
64	94.3
128	100.1 $\Delta_{1024-32} = 32.9$
256	105.9
512	112.5
1024	120.6

Nach diesem Ergebnis wurde auf die Isolierung der komplexen Salze im festen Zustand verzichtet und das Leitvermögen der Mischungen von Natriummolybdat (resp. Wolframat) und der organischen Säure, durch deren Vereinigung das komplexe Salz entsteht, gemessen. Die Leitfähigkeit des mehrfach umkristallisierten reinen Natriummolybdates $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war etwas kleiner als die von WALDEN¹ angegebene. Ein von MERCK bezogenes Präparat zeigte eine bedeutend höhere Leitfähigkeit, welche durch verschiedentliches Umkristallisieren nicht herabgedrückt werden konnte; aus diesem Grunde wurde das MERCKsche Präparat zu Messungen nicht verwendet. Das Natriumwolframat war teils von DE HAEN, teils von MERCK; beide Salze erwiesen sich als rein und stimmten mit dem von WALDEN¹ gemessenen Salze gut überein. Aus letzterem

¹ WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 529.

Grunde wurden Gemische von Natriumwolframat mit organischen Säuren in ausgedehnterem Maße untersucht.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie das Molybdänoxalat zeigt auch das komplexe Wolframoxalat, doch ersieht man aus der Differenz des End- und Anfangswertes, daß das Wolframoxalat nicht so stark hydrolytisch gespalten wird als das Molybdänoxalat.

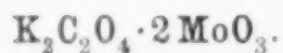


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.1406 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ($\frac{1}{32}$ g-Äq.)
 + 0.4595 g Na_2WO_4 ($\frac{1}{32}$ g-Äq.).

$v = 10^{-3} q$	λ
32	88.4
64	94.4
128	100.3 $\Delta_{1024-32} = 28.6$
256	105.5
512	110.7
1024	117.0

Ferner wurde eine Mischung untersucht, welche die Zusammensetzung eines Dimolybdänoxalats besaß; dieselbe wurde hergestellt, indem zu einer abgewogenen Menge des festen Kaliummolybdänoxalats die nötige Menge gelöster Molybdänsäure zugesetzt wurde. Wie die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen, ist auf keinen Fall in der Lösung ein zweibasisches Salz enthalten. Entweder tritt bei dieser Mischung keine Kondensation zu einem Dimolybdänoxalat ein, oder das Salz ist nur in konzentrierteren Lösungen beständig, erleidet aber in den höheren Verdünnungen starke Hydrolyse.



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

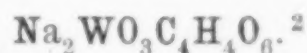
0.4848 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{MoO}_3$ ($\frac{1}{32}$ g-Äq.)
 + 0.2250 g MoO_3 ($\frac{1}{32}$ g-Äq.)

$v = 10^{-3} q$	λ
32	110.5
64	127.2
128	144.8 $\Delta_{1024-32} = 91.9$
256	162.8
512	180.4
1024	202.4

II. Komplexe Salze der Oxysäuren.

An die komplexen Oxalate schlossen sich die komplexen Molybdate und Wolframate der Monooxy- und Dioxy-Bernsteinsäure. Von den Dioxybernsteinsäuren wurde sowohl Traubensäure als auch Weinsäure untersucht. Die molekulare Leitfähigkeit der beiden Säuren stimmt gut mit den Angaben OSTWALDS¹.

$v = 10^{-3} q$	Molekulares Leitvermögen der	
	Weinsäure	Traubensäure
32	62.3	62.8
64	84.6	85.6
128	113.8	114.5
256	150.3	150.5
512	196.2	194.0
1024	247.9	246.8

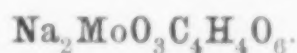


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.2344 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ($1/32$ g-Äq.)
 + 0.4595 g Na_2WO_4 ($1/32$ g-Äq.)

$v = 10^{-3} q$	λ (Weinsäure)	λ (Traubensäure)
32	79.2	80.5
64	88.3	88.9
128	94.8 $A_{1024-32} = 30.0$	95.2 $A_{1024-32} = 28.0$
256	99.6	99.8
512	104.4	103.9
1024	109.2	107.5

Es entsteht also sowohl bei der inaktiven Traubensäure als auch bei der aktiven Weinsäure derselbe Komplex.



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4689 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (Weinsäure) ($1/16$ g-Äq.)
 + 0.6440 g Na_2MoO_4 ($1/16$ g-Äq.)

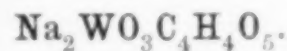
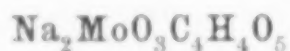
$v = 10^{-3} q$	λ
16	66.8
32	79.4
64	87.9 $A_{1024-32} = 38.1$
128	95.0
256	100.9
512	107.8
1024	117.5

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 241. — KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen d. Elektr., S. 181.

² ROSENHEIM und ITZIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 707. Vergl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 221.

Eine Vergleichung der beiden letzten Tabellen zeigt, daß die beiden komplexen Salze der Weinsäure bis zur Konzentration von $\frac{1}{256}$ Grammäquivalent im Liter fast gleiches Leitvermögen besitzen; bei weiterer Verdünnung tritt beim Molybdäntartrat stärkere hydrolytische Zersetzung ein. Das komplexe Wolframion ist also beständiger als das komplexe Molybdänion, ebenso wie die bei den komplexen Oxalaten.

Das gleiche Verhältnis zeigt sich auch bei den komplexen äpfelsauren Salzen. Obgleich die Weinsäure eine höhere Leitfähigkeit besitzt als die Äpfelsäure, so zeigen doch die komplexen Malate ein stärkeres Leitvermögen als die komplexen Tartrate; auch ist die Einwirkung der Hydrolyse bei den Malaten bedeutend geringer als bei den Tartraten, wie aus den Differenzen der Anfangs- und Endwerte hervorgeht.

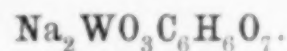
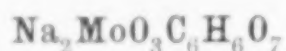


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4189 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ($\frac{1}{16}$ g-Äq.).

+0.6440 g Na_2MoO_4 ($\frac{1}{16}$ g-Äq.)		+0.9190 g Na_2WO_4 ($\frac{1}{16}$ g-Äq.)	
$c = 10^{-3} q$	λ		λ
16	78.2		78.7
32	84.5		85.9
64	89.9 $\Delta_{1024-32} = 29.6$		90.3 $\Delta_{1024-32} = 20.8$
128	94.1		95.5
256	98.8		99.4
512	104.8		103.0
1024	114.1		106.7

Wie wir schon bei den komplexen Säuren gesehen haben, bildet Zitronensäure mit Molybdänsäure eine stark leitende Verbindung; wir haben nun weiterhin Gemische äquivalenter Mengen von Zitronensäure mit Natriummolybdat und Natriumwolframat untersucht. Das Ergebnis ist folgendes:

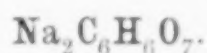


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.6002 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($\frac{1}{16}$ g-Äq.).

+0.6440 g NaMoO_4 ($\frac{1}{16}$ g-Äq.)		+0.9190 g Na_2WO_4 ($\frac{1}{16}$ g-Äq.)	
$c = 10^{-3} q$	λ		λ
16	71.7		72.5
32	78.6		79.2
64	84.9 $\Delta_{1024-32} = 27.2$		85.1 $\Delta_{1024-32} = 27.2$
128	91.0		90.5
256	91.0		95.9
512	104.1		100.2
1024	112.2		106.4

Obwohl die Zitronensäure eine dreibasische Säure ist, ersieht man aus obigen Zahlen, daß sich analoge Komplexe wie bei den zweibasischen Säuren gebildet haben. Diese Schlussfolgerung ist gerechtfertigt, da bei den dreibasischen Säuren das dritte H-Ion erst bei stärkerer Verdünnung dissoziiert. Aus der Leitfähigkeit des Dinatriumzitrats, welche WALDEN¹ gemessen hat, ersieht man ebenfalls, daß die Abspaltung des nicht durch Natrium ersetzten Wasserstoffes bei den angewandten Verdünnungen noch nicht stattgefunden hat.



$$v = 10^{-3} \kappa = 32 \quad 128 \quad 512 \quad 1024$$

$$\lambda = 80 \quad 90 \quad 97 \quad 102 \quad \Delta = 22.$$

Um die von GERNEZ² vertretene Ansicht, daß nämlich Wein- und Äpfelsäure bei Zusatz wachsender Mengen neutraler Molybdate und Wolframate Komplexe bilden, welche auf ein Molekül der organischen Säuren eine oder mehrere Moleküle Salz enthalten, weiter zu studieren, wurden einige Gemische untersucht, in welchen obige Verhältnisse vorliegen. Bilden sich in diesen Lösungen je nach der zugesetzten Salzmenge verschiedenartige Komplexe, so muß sich diese Tatsache auch aus den Ergebnissen der Leitfähigkeit erkennen lassen. Bildet sich aber nur der einfache Komplex, welcher auf ein Molekül Säure ein Molekül Salz enthält, so finden sich in der Lösung zwei Salze zweier verschiedener zweibasischer Säuren.

Da nun alle gleichwertigen Salze in gleichen Konzentrationen fast denselben Dissoziationsgrad besitzen, so wird beim Vermischen zweier derartiger Substanzen nur eine geringe Änderung der Ionenkonzentrationen stattfinden; das Leitvermögen des Gemisches wird sich also nach dem Gesetze über isohydrische Lösungen aus den Leitvermögen der Komponenten additiv berechnen lassen. Doch ist hierbei noch folgendes zu beachten: in den stärkeren Konzentrationen sind auch die gleichwertigen Salze nicht alle gleichstark dissoziiert, das berechnete Leitvermögen wird also von dem beobachteten bei stärkeren Konzentrationen mehr abweichen als bei schwächeren. Ferner werden bei höherer Verdünnung die komplexen Salze hydrolytisch zersetzt, was in unserem Falle in einem stärkeren Ansteigen der Leitfähigkeit seinen Ausdruck findet. Fügt man jedoch zu einem

¹ WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 433.

² GERNEZ, *Compt. rend.* 104—106, 108, 109—12.

hydrolytisch zersetzbaren Elektrolyten einen Körper, welcher die Hydrolyse zurückdrängt, so wird der Elektrolyt nur den Dissoziationsgesetzen folgend, eine andere, in unserem Falle eine verminderte, Leitfähigkeit zeigen. Der Zerfall des Komplexes in organische Säure und Natriumwolframat wird durch Zusatz von Natriumwolframat etwas zurückgedrängt, also auch das Ansteigen der Leitfähigkeit durch die Hydrolyse vermieden. Aus diesem Grunde werden die berechneten Werte für die stärkeren Verdünnungen größer sein als die beobachteten.

In den vorstehenden Tabellen finden sich meist Gemische, welche auf 1 Molekül Säure 2 oder 4 Moleküle Natriumwolframat enthalten. Die Berechnung für die letztere Mischung ist auf zwei Weisen ausgeführt; für Oxalsäure z. B. aus den beobachteten Werten für Na_2WO_4 und $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$, ferner aus den Beobachtungen an dem Gemisch $(\text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4)$ und an Na_2WO_4 .

Gemische von $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ mit Na_2WO_4 .

$v = 10^{-3} \text{ g}$	I	II	III	
	Na_2WO_4	$1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + 1 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ $= 1 \text{ Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	$1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + 3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 =$ $1 \text{ Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + 6 \text{ Na}_2\text{WO}_4$	
	λ	λ	λ beob.	λ ber. aus I u. II
32	95.7	85.9	88.7	90.8
64	101.1	90.3	94.9	95.7
128	105.8	95.5	99.7	100.0
256	110.0	99.4	103.9	104.7
512	112.6	103.0	106.5	107.8
1024	115.7	106.7	109.3	111.2

Die berechneten Werte stimmen bei allen Gemischen mit den beobachteten ziemlich gut überein. Es ist demnach anzunehmen, daß sich in allen Gemischen nur äquimolekulare Mengen von Säure und Salz zu einem Komplex verbinden. Die Ansicht von GERNEZ, daß bei Wein- und Apfelsäure weitere Komplexe entstünden, welche mehr als ein Molekül Salz auf ein Molekül Säure enthalten, ist für die hier untersuchten Konzentrationen nicht gültig. Jedoch lassen optische Versuche, über die später berichtet werden soll, die Existenz derartiger Komplexe bei der Apfelsäure in konzentrierten Lösungen als ziemlich sicher erscheinen.

III. Die Beweglichkeit der komplexen Ionen.

Nach dem Gesetze von KOHLRAUSCH¹ über die unabhängige Wanderung der Ionen setzt sich die äquivalente Leitfähigkeit eines Elektrolyten in unendlicher Verdünnung aus zwei Konstanten, der Beweglichkeit des Anions l_A und der des Kations l_K additiv zusammen. Die äquivalente Leitfähigkeit für Salze bei unendlicher Verdünnung läßt sich andererseits nach der OSTWALDSchen¹ Valenzregel bestimmen. Diese Regel sagt aus, daß die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit eines Salzes mit dem Volumen proportional dem Produkte aus der Wertigkeit des Anions und des Kations ist $\frac{d\lambda_v}{dv} = n_1 n_2 C_v$, wo C_v eine Konstante bedeutet, welche sich experimentell bestimmen läßt. Für alle stark dissoziierten Salze läßt sich bei einer gegebenen Verdünnung in der Nähe des Grenzwertes λ_∞ die Gleichung schreiben:

$$\begin{aligned}\lambda_\infty \lambda_v &= n_1 \cdot n_2 C_v^1 \\ \lambda_\infty &= n_1 \cdot n_2 C_v^1 + \lambda_v.\end{aligned}$$

BREDIG² gibt eine Tabelle, in welcher nach dem Werte des Produktes $n_1 \cdot n_2$ die Entfernung des Leitfähigkeitswertes vom Grenzwerte angegeben wird. Die Zahlen für unseren Fall $n_1 = 2n_2 = 1$ umgerechnet auf $[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ sind:

$$t = 25^0.$$

Entfernung vom Grenzwerte.

$n_1 \cdot n_2$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
2	27	22	17	13	9	6

Die Tabelle ist nicht anwendbar auf komplexe Salze, welche sich hydrolytisch zersetzen, wie BREDIG bemerkt. Bei den untersuchten Salzen tritt jedoch erst in den letzten Konzentrationen ein hydrolytischer Zerfall ein, welcher nur bei den Molybdaten einen größeren Wert erreicht, wie man aus den Differenzen $\Delta_{1024-32}$ ersehen kann.

Wir haben nun versucht, mit Hilfe der obigen Tabelle λ_∞ für die komplexen Salze zu berechnen; zu dieser Berechnung wurden

¹ Zeitschr. phys. Chem. 1 (1887), 75; (1888), 843.

² Zeitschr. phys. Chem. 13 (1894), 191.

bei den Wolframaten meist sämtliche, bei den Molybdaten nur die vier ersten Leitfähigkeitswerte benutzt. Es ergeben sich dann folgende Werte für λ_∞ und l_A der einzelnen Komplexe; zum Vergleich wurden auch dieselben Größen für die freien Komponenten berechnet. Für l_K für Na wurde nach den Messungen von KOHL-RAUSCH¹ 51.6 bei 25° gesetzt.

	λ_∞		l_A
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_4$	127.4	$\frac{1}{2} \text{MoO}_4$	75.8
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_4$	122.5	$\frac{1}{2} \text{WO}_4$	70.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	128.8	$\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$	77.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	116.7	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	65.1
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	117.2	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	65.6
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	114.2	$\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	62.6
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	111.6	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	60.0
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	112.3	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	60.7
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	114.7	$\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	63.1
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	110.5	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	58.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	111.6	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	60.0

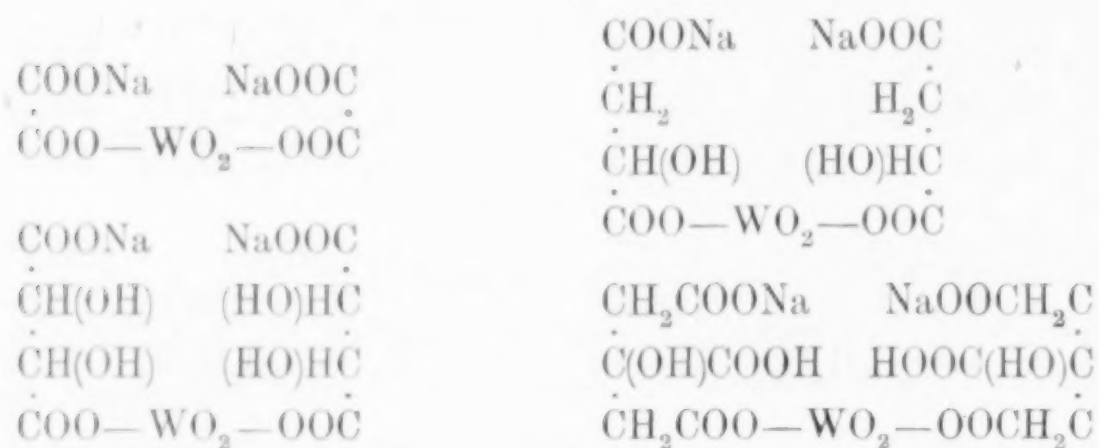
Diesen Zahlen ist nur ein relativer Wert zuzuschreiben. Sie zeigen, wie zu erwarten war, daß die Beweglichkeit der einzelnen Säureionen durch den Eintritt der Trioxyde des Molybdäns und Wolframs verkleinert wird. Bemerkenswert ist, daß Molybdäntrioxyd die Beweglichkeit stärker vermindert als Wolframtrioxyd. Die größere Beweglichkeit der komplexen wolframsauren Ionen kann darin begründet sein, daß das WO_3 , weil es schwächer sauer reagiert als MoO_3 , fester am Anion der organischen Säuren haftet. Ebenso merkwürdig ist, daß die komplexen Äpfelsäureionen schneller wandern als die komplexen Weinsäureionen, obwohl die Weinsäureionen eine größere Beweglichkeit besitzen als die Äpfelsäureionen; wahrscheinlich liegt auch hier der Grund darin, daß die Äpfelsäure beständigere Komplexe zu bilden vermag als die Weinsäure. Betrachtet man unter Annahme obiger Ionenbeweglichkeiten die Leitfähigkeiten der komplexen Säuren, so kommt man zu dem Schluss, daß die hohen Leitfähigkeitswerte dieser Körper nur durch eine

¹ Sitzungsab. der Akad. Berl. 1902, 572.

weitgehende Dissoziation hervorgerufen werden können, zu welcher in den höheren Verdünnungen noch ein starker hydrolytischer Zerfall der komplexen Ionen hinzutritt.

IV. Gemische, welche auf zwei Moleküle organischer Säure ein Molekül-Natriumwolframat enthalten.

Außer den besprochenen Salzen wurden noch einige Gemische untersucht, welche auf ein Molekül neutralen Wolframats zwei Moleküle organischer Säure enthalten. Diese Gemische würden den von HENDERSON¹ bei der Wein- und Äpfelsäure isolierten Körpern entsprechen. Ihre Konstitution würde der von KAHLENBERG² für Kalium-Arsenyl-, Antimonyl- und Boryl-Tartrate aufgestellten Formel entsprechen. Es ergeben sich dann folgende Formeln:



1 Mol. Na_2WO_4 + 2 Mol. Säure.

$v = 10^{-3} \varphi$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
32	116.5	85.1	90.6	102.8
64	129.9	95.9	103.7	122.3
128	146.4	109.8	117.5	144.6
256	166.4	127.7	135.0	168.7
512	191.0	151.3	158.1	194.6
1024	220.0	182.3	187.4	222.2

Die für Verdünnung und Leitfähigkeit angegebenen Zahlen beziehen sich auf Äquivalente neutralen Salzes ($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{WO}_4$).

Wie die Tabelle zeigt, sind wahrscheinlich alle Salze dieses Typus schon bei mäßiger Verdünnung stark zersetzt. Ein Gleiches findet sich auch bei den oben erwähnten von KAHLENBERG untersuchten Salzen. Aus dem parallelen Gang des Leitvermögens bei

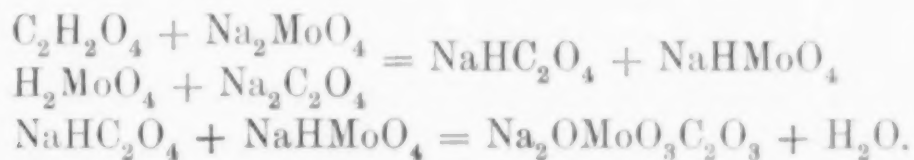
¹ Journ. Chem. Soc. 69 (1896), 1451; 75 (1900), 542.

² Dissertation, Leipzig 1895; Zeitschr. phys. Chem. 17, 577.

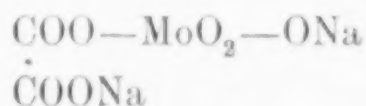
den einzelnen Salzen ist ersichtlich, daß die Wirkung der freien Säuren nicht bedeutend ist, es müßte sonst zwischen den einzelnen Säuren, besonders zwischen Oxalsäure und Zitronensäure ein größerer Unterschied bestehen, da die Affinitätskonstante der Oxalsäure $k = 10$, die der Zitronensäure $k = 0.082$ ist.

V. Die Konstitution der untersuchten Komplexe.

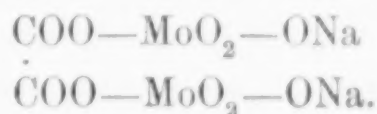
Wie bei den komplexen Oxalaten schon erwähnt wurde, bilden sich diese Körper sowohl aus neutralem Alkalioxalat und unlöslicher Molybdänsäure, als auch aus Oxalsäure und Alkalimolybdat. ROSENHEIM¹ nimmt an, daß sich zuerst in der Lösung Dimolybdat und Dioxalat bildet und daß dann diese beiden Körper sich zu einem Komplex kondensieren, der einem neutralen Oxalat entspricht, wie aus der Reaktion mit Vanadinsäure klar hervorgeht. Der vollständige Verlauf der Reaktion ist also folgender:



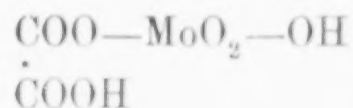
ROSENHEIM schreibt in den komplexen Salzen der Oxalsäure folgende Konstitution zu:



und dementsprechend den Dimolybdänoxalaten die Form:



Der freien Molybdänoxalsäure kommt dann die analoge Konstitution zu:



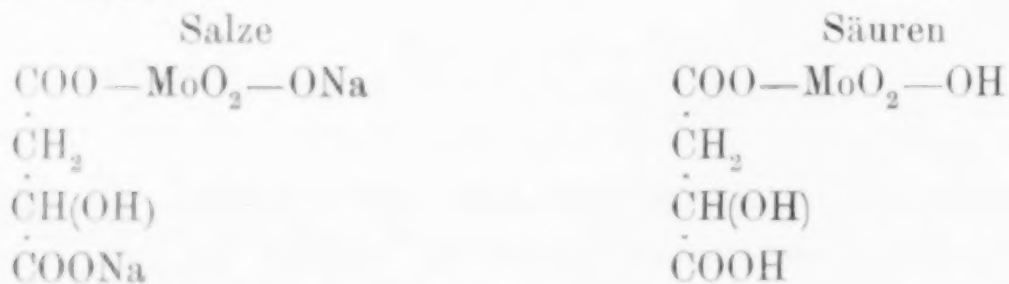
Die Frage nach der Konstitution der Komplexe der Äpfel-, Wein- und Zitronensäure ist nicht so einfach zu beantworten. ROSENHEIM und ITZIG² nehmen auch für diese Körper eine den komplexen Oxalaten analoge Struktur wegen ihrer den komplexen Oxalaten

¹ l. c.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900), 7—11.

entsprechenden Bildungsweise an. KLASON und KÖHLER¹ dagegen fassen die molybdänweinsäuren Salze als Salze einer Molybdänweinsäure folgender Form auf: $\text{MoO}_4 \cdot (\text{CH}-\text{COOH})_2$; gemäß dieser Formel hat sich das Molybdänsäureradikal an die Hydroxylgruppen der Weinsäure unter Wasserabspaltung angelagert. Für die letztere Ansicht spricht die Tatsache, daß bei höherwertigen Alkoholen einige Schwermetalle den Wasserstoff der Hydroxylgruppen ersetzen. Sodann hat MAGNANINI² aus der Zunahme des elektrischen Leitvermögens, welche eine Mannitlösung durch Zusatz von Borsäure erfährt, gefolgert, daß in wässriger Lösung eine Verbindung von einem Molekül Mannit und 3 Molekülen Borsäure entsteht, wobei der Borsäurerest den Wasserstoff der Hydroxylgruppen des Mannit ersetzt. Ferner hat VAN'T HOFF³ die von MAGNANINI konstatierte Einwirkung von Borsäure auf Weinsäure dadurch zu erklären ver-

sucht, daß er eine Ringbildung folgender Form $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ \vdots \\ \text{C}-\text{O} \end{array} > \text{BOH}$ an Stelle der beiden Hydroxylgruppen der Weinsäure annimmt. Ist die Annahme des Ersatzes des Hydroxylwasserstoffs bei höherwertigen Alkoholen auch ganz berechtigt, so folgt hieraus noch nicht, daß man diese Art der Bindung auch auf Säuren übertragen kann. Einen sicheren Beweis dafür, daß der Hydroxylwasserstoff bei der Wein- und Äpfelsäure durch Metalle vertretbar ist, hat ITZIG⁴ bei der Untersuchung der komplexen wein- und äpfelsäuren Berylliumsalze erbracht; aber auch hier tritt erst, nachdem die Karboxylgruppen vollständig abgesättigt sind, der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs ein. Eine Vergleichung der Leitfähigkeiten der einzelnen komplexen Salze spricht dafür, daß in allen Fällen ähnlich konstituierte Körper vorliegen. Demgemäß würden wir für die Komplexe der Äpfel-, Wein- und Zitronensäure folgende Konstitutionsformeln erhalten:



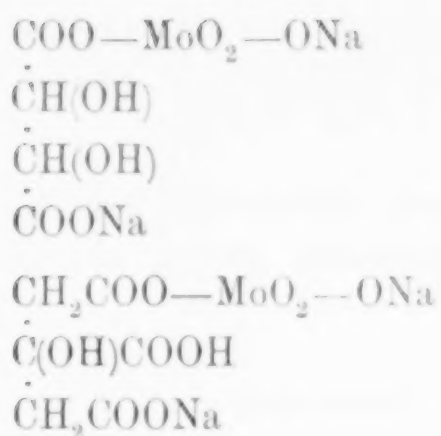
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 153.

² Zeitschr. phys. Chem. 6 (1890), 59.

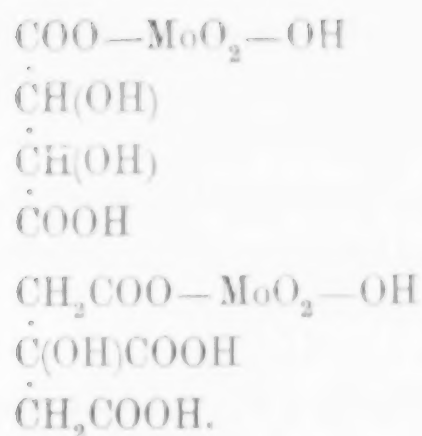
³ Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 113.

⁴ Diss., Erlangen 1899; ROSENHEIM u. ITZIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 3425—3440.

Salze:



Säuren:



Analoge Formeln ergeben sich natürlich, wie aus den Messungen hervorgeht, für die Wolfram haltigen Komplexe. Den vier in ihrer Stärke und ihrer Konstitution so überaus verschiedenen organischen Säuren ist jedoch eine Eigenschaft gemeinsam, nämlich die Anwesenheit von zwei Karboxylgruppen.¹ Ihnen dürfen wir deshalb wohl die so überaus auffallende Ähnlichkeit in der Komplexbildung mit den anorganischen Säuren zuschreiben, während die Anwesenheit und die Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen in diesem Falle einen erheblichen Einfluss nicht zu besitzen scheint.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen geht folgendes hervor:

1. Es sind in den Lösungen, welche auf 1 Molekül Na_2MoO_4 oder Na_2WO_4 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ enthalten, neutrale Salze zweibasischer komplexer Säuren anzunehmen, welche jedoch in den stärkeren Verdünnungen infolge eintretender Hydrolyse zerfallen und zwar erleiden die komplexen Molybdate stärkere Hydrolyse als die analogen Wolframate.

Bei der dreibasischen Zitronensäure haben sich komplexe Dinatriumsalze gebildet, welche sich wie die neutralen Komplexe der zweibasischen Säuren verhalten.

2. Die Ansicht von GERNEZ, daß Wein- und Äpfelsäure mit Na_2MoO_4 und Na_2WO_4 je nach der Menge der zugesetzten Salz-moleküle verschiedene Komplexe bilden, trifft bei den untersuchten Konzentrationen nicht zu.

¹ Die dreibasische Zitronensäure verhält sich, wie erwähnt, in unserem Falle, wie eine zwei basische Säure.

3. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei allen untersuchten komplexen Salzen und Säuren die Trioxyde des Molybdäns und Wolframs an die Karboxylgruppe der organischen Säuren gebunden sind.

4. Die den HENDERSONSchen Salzen entsprechenden Körper werden in den angewandten Konzentrationen durch eintretende Hydrolyse zersetzt.

Münster i/W., Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen 13. Juni 1904.

Notiz, betreffend eine Reaktion des Ferrocyankaliums.

Von

A. GUTBIER.

Die soeben erschienene kurze Mitteilung des Herrn L. J. SIMON¹, laut welcher Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali mit Nitroprussidnatrium eine charakteristische rote Färbung gibt, veranlaßt mich, hier kurz über eine ähnliche Reaktion des Ferrocyankaliums zu berichten, welche ich schon vor längerer Zeit aufgefunden habe, aber nicht weiter verfolgen kann, da eine derartige Untersuchung meinem eigenen Arbeitsgebiete zu fern liegen würde!

Vermischt man eine wässrige Lösung von Ferrocyankalium bei gewöhnlicher Temperatur mit einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so findet keine Einwirkung der Komponenten statt.

Erwärmt man aber das Gemisch, so tritt zuerst eine hellbraunrote Färbung der Flüssigkeit ein und letztere nimmt mit Erhöhung der Temperatur eine rein hellrote Farbe an, bis sie sich über tief dunkelrot plötzlich unter Abscheidung eines gelblich-grünen Niederschlages und unter lebhafter Entwicklung von Blausäure und von Stickstoff entfärbt.

Ein Versuch, welcher in größerem Maßstabe ausgeführt und bei welchem nach vollendeter Reaktion in die Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet wurde, zeigte, daß ein in Natronlauge unlösliches dunkelgefärbtes Öl abgeblasen werden kann, welches von Äther leicht aufgenommen wird.

¹ *Compt. rend.* 137, 986.

Die ätherische Lösung wurde zuerst über Chlorcalcium getrocknet und dann wurde der Äther abdestilliert; hierbei hinterblieb ein dunkelrotbraunes Öl, welches zur Entfernung von etwa mit übergegangenem Phenylhydrazin mit Salzsäure gewaschen wurde, welche letztere bei dieser Operation eine violette Farbe annahm. Der Rückstand wurde nun abermals mit Äther aufgenommen und in dieser Lösung über Kaliumkarbonat getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotbraunes Öl, das in einer Kältemischung zu einer festen hellroten Masse erstarrte, welche auf dem Tonteller bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbgefärbtes Öl abfließen liefs, während eine hellrote, bei ca. 45° schmelzende Masse zurückbleibt.

Das Öl färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure zuerst hellgrün und dann, unter Abscheidung einer festen, anscheinend kristallinen Masse, braun.

Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand bildete eine grünlichblaue Masse, während die darüber stehende Flüssigkeit genau so violett gefärbt war, wie die Salzsäure, welche zu dem Waschen des Destillationsproduktes gedient hatte.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Januar 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1904.

Die Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen.

Von
C. HOITSEMA.

Mit 1 Figur im Text.

Als vor kurzer Zeit in meinem Laboratorium zu anderweitigem Zwecke Proben von obengenannten Legierungen in mehreren Zusammensetzungen angefertigt wurden, hielt ich es für wünschenswert, die Gelegenheit zu benutzen, dieses Material zu Dichtebestimmungen zu verwenden. Letztere haben für eine Kenntnis des Gehaltes, welche nicht sehr hohe Genauigkeit erfordert, einen gewissen Wert. Es ist daher für diejenigen, welche oft mit diesen Edelmetalllegierungen zu arbeiten haben, von Wichtigkeit, die betreffenden Daten in einiger Vollständigkeit zusammengestellt¹ zu haben.

Ältere Bestimmungen über die Dichte von Goldsilberlegierungen sind diejenigen von MATTHIESSEN, vereinzelte über Goldkupferlegierungen rühren von ROBERTS-AUSTEN her. Letztere habe ich ergänzt, erstere wiederholt und vermehrt.

Das spezifische Gewicht von Metallen wie von Legierungen ist, wie bekannt, einigermaßen von der mechanischen Bearbeitung abhängig. Wenn gegossenes Metall gewalzt, geschmiedet oder auf andere Weise einem Drucke ausgesetzt wird, nimmt die Dichte zu, sei es auch, daß bei enormen Drucken von einem Maximum noch wieder geringer Abfall scheint stattfinden zu können (KAHLBAUM, SPRING). Meine Ziffern sind nur für gegossene Legierungen festgestellt worden. Letztere lagen in Proben von regelmäßiger Form von 10—20 g in Eisenform gegossen, vor. Sie wurden hydrostatisch in Wasser

¹ Über Dichte von Silberkupferlegierungen, siehe KARMARSH, *Dingl. Polyt. Journ.* 226 (1877), 335. Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Aufl., S. 161.

² *Phil. Trans.* 150 (1860), 177.

von 15° gewogen. Wage- und Gewichtsfehler waren zu gering, um die Resultate beeinflussen zu können. Korrektur für die Wägung in der Luft und für Reduktion auf Wasser von 4° ist angebracht worden. Der Natur der Sache nach brauchte keine übergroße Genauigkeit erreicht zu werden. Die genauen Zusammensetzungen der aus reinen Metallen zusammengeschmolzenen Metalle (unter Kohlendecke) sind analytisch bestimmt.

Ich habe unten neben den spezifischen Gewichten die spezifischen Volumina angegeben. Seien v_1 und v_2 die spezifischen Volumina von zwei Metallen, und v_p dasjenige der Legierung mit a ‰ des ersten, so würde nach der Mischungsregel berechnet

$$v_p = (v_1 - v_2) \frac{a}{1000} + v_2$$

sein, welche Formel richtig berechnete Werte angeben würde, wenn beim Legieren keine Volumänderung eintritt. Bei den untersuchten binären Legierungen ist dies nicht genau, aber doch mit nur geringer Abweichung der Fall. Für den Fall, daß nicht die äußerste Genauigkeit erfordert wird, kann man daher das spezifische Gewicht einer dieser Legierungen aus den Daten der einzelnen Metalle berechnen. Die so gefundenen Werte sind mitsamt den experimentell bestimmten in untenstehende Tabellen aufgenommen.

Es darf nicht vergessen werden, daß meine Angaben für gegossene Legierungen gelten; aus den Abweichungen der Werte nach einer mechanischen Bearbeitung der Komponenten kann man, so gewünscht, die geringe Erhöhung auch für ihre Legierungen ableiten.

Goldkupfer.

Es bestehen von einigen goldreichen Legierungen der genannten Komponenten Dichtebestimmungen von ROBERTS-AUSTER¹ angestellt an Metallscheiben, welche dem Druck zwischen den Stempeln einer Münzpresse ausgesetzt wurden. Es war der Zweck seiner Versuche, festzustellen, inwieweit die Behauptung BROCHS (Christiania) an- gängig war, daß der Gehalt von Goldmünzen (Gold und Kupfer) mit fast derselben Genauigkeit wie durch die übliche Kupellations- probe auf diesem Wege ermittelt werden konnte. Die mittleren Resultate der Wägungen von ROBERTS-AUSTEN waren folgende (auf 2 Dezimalen abgekürzt):

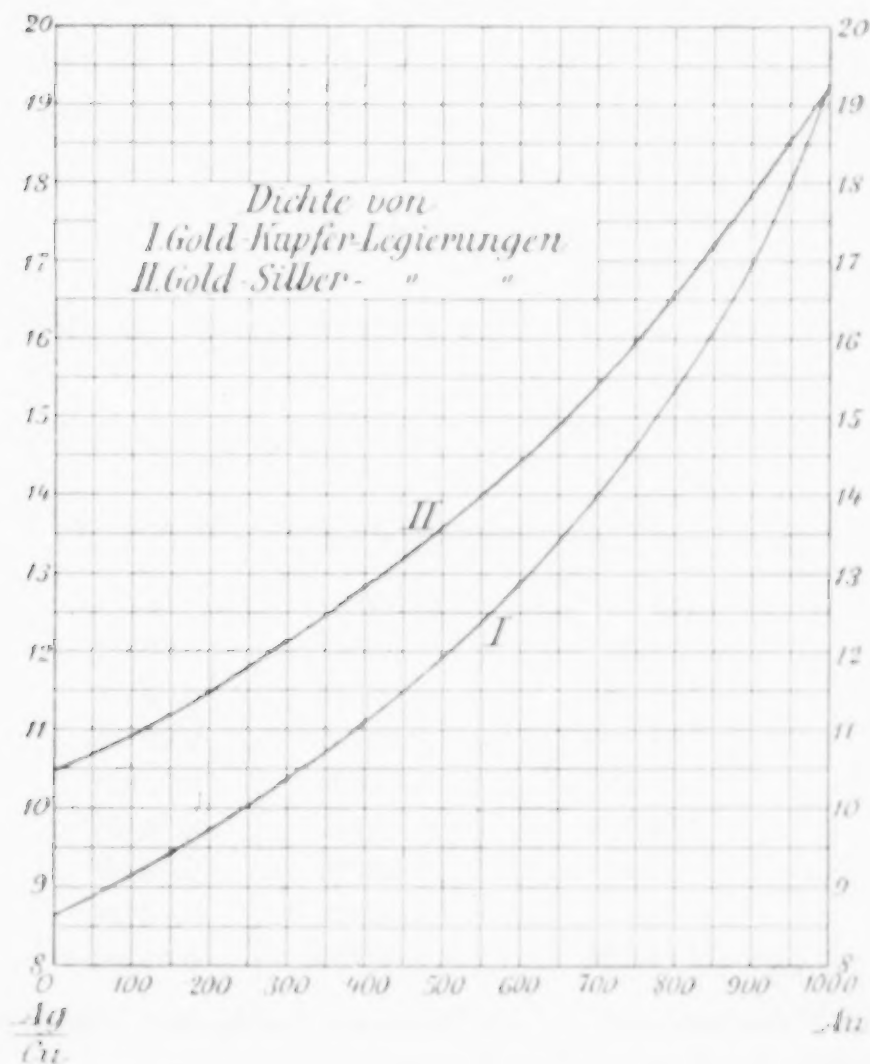
¹ *Ann. chim. phys.* [5] 13 (1878), 118.

(Zusammengepresstes Metall.)

Goldgehalt	spez. Gewicht	Goldgehalt	spez. Gewicht
1000 ‰	19.32	932.0 ‰	17.79
980.1	18.84	922.8	17.57
968.8	18.58	900.5	17.17
958.8	18.36	880.5	16.81
948.4	18.12	861.4	16.48
938.5	17.93		

Im Gegensatze mit den erwähnten Bestimmungen umfassen meine wenig zahlreichen Wägungen auch Legierungen mit geringerem Goldgehalt.

Goldgehalt in ‰	spez. Gewicht 15°	spez. Volumen		Differenz
		Gefunden	Berechnet	
(1000)	(19.26)	(0.05192)	—	—
917	17.35	0.05764	0.05715	−0.9 ‰
833	15.86	0.06305	0.06244	−1.0
750	14.74	0.06784	0.06768	−0.3
583	12.69	0.07880	0.07820	−0.8
250	10.035	0.09965	0.09919	−0.5
0	(8.7)	(0.11494)	—	—



Wenn für Gold und Kupfer die zwischen Klammer gesetzten Werte genommen werden und mit Hilfe derselben, die nach der obengegebenen Formel berechneten spezifischen Volumina verglichen werden mit denjenigen, welche die Dichtebestimmungen liefern, so stellt sich heraus, daß nur geringe Abweichungen zwischen diesen Werten bestehen. Eine nur mäßige Volumänderung, und zwar Volumzunahme findet daher beim Legieren von Gold und Kupfer statt.

Figur I gibt eine graphische Darstellung der Dichten und der Gehalte. Die ROBERTS-AUSTENSchen Data fallen sehr gut mit den übrigen zusammen.

Das Verhältnis zwischen dem spezifischen Gewichte und der Zusammensetzung ändert sich allmählich. Besondere Punkte, zufolge plötzlicher Richtungsänderung, weist die Kurve daher nicht auf. Es ist dies in guter Übereinstimmung mit den Folgerungen aus den Untersuchungen anderer physischer Größen dieser Legierungen und ihrer Mikrostruktur, aus denen gefolgert werden muß, daß in der festen Phase keine chemische Verbindung zwischen den beiden Komponenten auftritt.

Goldsilber.

Die Berechnungen von MATTHIESSEN (a. a. O.) umfassen sieben verschiedene Zusammenstellungen der beiden Metalle. Seine Legierungen waren gegossen und nicht weiter bearbeitet. Meine Werte stimmen mit denselben gut überein.¹ Auf gleiche Weise wie oben habe ich auch hier die spezifischen Volumina und die für die spezifischen Volumina der Legierungen nach der Mischungsregel berechneten Werte aufgenommen. Die Dichten nach MATTHIESSEN sind mit einem * versehen.

Goldgehalt in ‰	spez. Gewicht 15°	spez. Volumen		Differenz
		Gefunden	Berechnet	
(1000)	(19.26)	(0.05192)	—	—
917	18.08	0.05531	0.05555	+0.4 ‰
*916	*18.041	0.05543	0.05560	+0.3
*879	*17.540	0.05701	0.05722	+0.4
843	16.96	0.05896	0.05922	+0.4
*784	*16.354	0.06115	0.06137	+0.4
750	16.03	0.06238	0.06286	+0.8
667	15.07	0.06636	0.06651	+0.2
*646	*14.870	0.06725	0.06741	+0.3

¹ Nur die MATTHIESSENSche Zahl für einen Goldgehalt von 186 ‰ weicht ab, wahrscheinlich durch einen Druckfehler.

Goldgehalt in ‰	spez. Gewicht 15 °	spez. Volumen		Differenz
		Gefunden	Berechnet	
583	14.24	0.07023	0.07017	−0.1
500	13.60	0.07353	0.07381	+0.4
*477	*13.432	0.07445	0.07481	+0.5
417	13.00	0.07692	0.07744	+0.7
333	12.38	0.08070	0.08112	+0.5
*313	*12.257	0.08158	0.08199	+0.5
250	11.78	0.08489	0.08475	−0.2
*186	*11.760?	0.08504	0.08755	?
167	11.28 ⁵	0.08861	0.08831	−0.4
0	(10.4 ⁵)	(0.09569)	—	—

Die letzte Kolumne zeigt die Geringwertigkeit der Differenzen von den berechneten und gefundenen Werten an; freilich hängen diese Beträge mit den spezifischen Gewichten, welche man für die einzelnen Metalle annimmt, zusammen. In vielen Fällen wird es auch hier angängig sein, das spezifische Gewicht einer bestimmten Goldsilberlegierung durch Berechnung zu ermitteln.

Die Kurve, welche in Figur die Dichten dieser Legierungen vorstellt in Zusammenhang mit ihren Gehalten, hat auch jetzt wieder einen vollständigen regelmässigen Verlauf. Ebenso geben die Untersuchung von anderen Eigenschaften der Goldsilberlegierungen niemals Anlaß, zu dem Auftreten von chemischen Verbindungen dieser zwei Metalle zu schließen; das Vorkommen derselben würde umgekehrt in einer weniger regelmässigen Form der Dichtekurven Ausdruck gefunden haben. —

Utrecht, Juni 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1904.

Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats.

I. Mitteilung.

Von

B. M. MARGOSCHES.

Bei der argentometrischen Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodionen, oder von Silberionen mit Hilfe der Übertitration, nach dem MOHRschen Verfahren wird bekanntlich Kaliummonochromat als Indikator verwendet¹ und der Endpunkt der Titration durch das rotgefärbte Silbermonochromat angezeigt.² L. L. DE KONINCK und Ed. NIHOUL³ verwenden Silbermonochromat zu einer von ihnen ausgearbeiteten jodometrischen Bestimmungsmethode von löslichen Halogeniden. Ferner wurde diese Verbindung des öfteren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors herangezogen, usw. usw.

Schon aus dem wenigen hier angeführten ist ersichtlich, daß die Kenntnis der Eigenschaften des Silbermonochromats sowohl von theoretischem Standpunkte, wie auch für den Analytiker von besonderem Interesse ist und daher auch weitere diesbezügliche Untersuchungen am Platze sind. Den Inhalt dieser „ersten Mitteilung“ bildet unter Heranziehung der diesbezüglichen — in den Hand- und Lehrbüchern merkwürdigerweise nur zum geringeren Teile aufgenommenen — Veröffentlichungen über die Darstellungs-

¹ C. FRIEDHEIM, (Leitfaden für die quantitative chem. Analyse, Berlin 1897, S. 126) bezeichnet deshalb — zum Unterschiede von der VOLHARDSchen Rhodanidmethode — diese Bestimmungsmethode als „Kaliumchromatmethode“.

² Über die Durchführung des Verfahrens, u. s. w., vergl. u. a. F. P. TREADWELLs Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Wien 1903 II, 2. Aufl., S. 480.

³ L. L. DE KONINCK und Ed. NIHOUL, Quantitative Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide, *Zeitschr. angew. Chem.* 4 (1891), 295.

weise und Eigenschaften des Silbermonochromats, die Beschreibung einiger von mir ausgeführten vorläufigen Versuche, betreffend das Verhalten des Silbermonochromats gegen eine größere Anzahl von anorganischen Agenzien.

Ich beabsichtige, das Verhalten von Silbermonochromat gegen organische Säuren und Salze, insbesondere Essigsäure und Acetate in einer späteren Arbeit als „zweite Mitteilung“ zu besprechen.

Verschiedene Darstellungsmethoden von Silbermonochromat.

I. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Silbermonochromat (Ag_2CrO_4) kann sowohl das Kaliummonochromat (K_2CrO_4), wie auch das Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) im Vereine mit einem Silbersalz — in erster Linie kommt hier das in Wasser leicht lösliche Silbernitrat (AgNO_3) in Betracht — verwendet werden.

1. Beim Vermischen der Lösungen von Kaliummonochromat und Silbernitrat — gleichviel in welcher Reihenfolge — entsteht ein rot bis dunkelroter (braunroter) Niederschlag von Silbermonochromat.



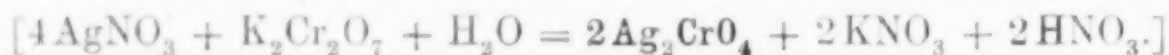
Am zweckmäßigsten ist es, eine konzentrierte Silbernitratlösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliummonochromat zu versetzen, da der hierbei ausfallende amorphe — nach vereinzelt Literaturangaben undeutlich kristallinische — braunrote Niederschlag sich gut absetzt und leicht auswaschen läßt.⁴

2. Läßt man eine Lösung von Kaliumdichromat auf eine solche von Silbernitrat einwirken, so entsteht — wie W. AUTENRIETH⁵ festgestellt hat —, je nachdem das eine oder das andere Salz im Überschusse vorhanden ist, das Mono- oder Dichromat des Silbers.

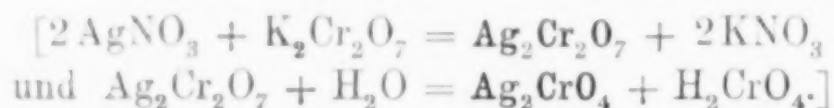
⁴ Über die Bedeutung der Konzentration und Reihenfolge der in Anwendung kommenden Reagenzien, wie auch über die verschiedenen Färbungen des Silbermonochromats vergl. u. a. C. FREESE, Über chromsaure Salze, *Ann. d. Phys. u. Chem.* [5] **20** (1870), 76; Über die Empfindlichkeit dieser Reaktion vergl. DE KONINCK u. NIHOUL, l. c. S. 297, wie auch DE KONINCK u. C. MEINEKE, Lehrbuch der Mineralanalyse, Berlin 1899, Bd. I., S. 37 u. 408.

⁵ W. AUTENRIETH, Über einige chromsaure und dichromsaure Salze, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2057.

a) Ist Silbernitrat im Überschusse vorhanden, so erhält man — gleichgiltig ob man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme ausführt — einen roten amorphen oder undeutlich kristallinen Niederschlag, der ausschließlich aus Silbermonochromat besteht.



b) Ferner bildet sich das Monochromat des Silbers, wenn man eine Kaliumdichromatlösung, welche $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gegenüber AgNO_3 im Überschuß enthält, mit Silbernitrat fällt und den entstehenden rotbraunen oder braunroten Niederschlag — der häufig dem mit Kaliummonochromat erhaltenen täuschend ähnlich sieht — mit großen Mengen kalten oder heißen Wassers behandelt. Der primär hier erhaltene Niederschlag besteht grösstenteils aus Silberdichromat $[\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$.⁶



Silberdichromat wird somit durch Wasser unter Bildung von Silbermonochromat zersetzt, der Prozeß geht nach AUTENRIETH bei gewöhnlicher Temperatur vollständig vor sich; R. WARINGTON und E. JÄGER und G. KRÜSS führten die Reaktion in der Siedehitze zu Ende.⁷

Während der aus K_2CrO_4 und AgNO_3 (vergl. 1.) oder aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und AgNO_3 (vergl. 2 a) erhaltene Niederschlag von Silbermonochromat rot und amorph — oder undeutlich kristallinisch —

⁶ Wird der gut abgesaugte Niederschlag nur mit wenig Wasser gewaschen, so bleibt er grösstenteils unverändert, d. h. er besteht zum grössten Teile aus Dichromat; das reine Dichromat kann aber auf diese Weise nicht erhalten werden, denn stets ist demselben Silbermonochromat beigemischt. Über Reindarstellung von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vergl. u. a. die von AUTENRIETH (l. c. S. 2059) ausgearbeiteten Verfahren, wie auch die vor kurzer Zeit erschienene interessante Mitteilung von OTTO MAYER, Über Chromate mehrwertiger Metalle. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1740.

⁷ R. WARINGTON, Über die Wirkung der Chromsäure auf metallisches Silber und ihre Verbindungen mit dem Oxyd dieses Metalls. *Ann. Pharm.* 27 (1838), 12. — ERICH JÄGER und GERHARD KRÜSS, Untersuchungen über das Chrom. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 2028. Notiz über Silberchromate, ebendasselbst S. 2050. (Mitgeteilt nach dem Tode von E. JÄGER durch G. KRÜSS.)

ist, bildet das durch Behandeln von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit viel Wasser erhaltene Silbermonochromat (vergl. 2 b) — nach den Angaben von AUTENRIETH — ein fast schwarzes Pulver, welches mikroskopisch betrachtet aus sehr kleinen dunkelgrün gefärbten Kristallen besteht.⁸ WARINGTON, JÄGER und KRÜSS schilderten diese Ag_2CrO_4 -Modifikation als kristallinisch und dunkel- bzw. tiefgrün gefärbt.^{8 b}

II. Ausser den bisher angeführten Methoden zur Darstellung von Silbermonochromat gibt es noch einige wenige, deren Durchführung etwas umständlich ist, die aber der Vollständigkeit halber hier auch angedeutet werden mögen.

1. Aus ammoniakalischen Lösungen von Silbermono- oder Silberdichromat wird durch Verdunsten oder Abdampfen des Ammoniaks eine dunkelgrüne metallglänzende Rinde von Silbermonochromat,⁹ welche beim Zerreiben ein rotes Pulver gibt,¹⁰ erhalten.

2. Durch anhaltendes Kochen von Silberoxyd (Ag_2O) mit einer Lösung von Kaliummono- oder Kaliumdichromat gelangt man ebenfalls zum Silbermonochromat.¹¹

3. Einige von mir ausgeführte vorläufige Versuche ergaben, daß man auch durch Versetzen von in Wasser aufgeschlämmtem Silberkarbonat mit überschüssiger Kaliummonochromatlösung zum roten Silbermonochromat gelangen kann. Die Reaktion, die erst genauer studiert werden soll,^{11 b} wurde bei gewöhnlicher Temperatur

⁸ W. AUTENRIETH l. c. S. 2061. „Zersetzung des Silberdichromats durch Wasser und über grünschwarzes Silbermonochromat“.

^{8 b} Nach R. WARINGTON gibt beim Zerreiben auch diese Modifikation, ähnlich der durch direkte Fällung erhaltenen, ein rotes Pulver.

⁹ Vergl. insbesondere R. WARINGTON l. c. und C. MEINEKE, Das Atomgewicht des Chroms. *Ann. Chem.* **261** (1891), 339.

¹⁰ Hiervon kann man sich durch den Versuch leicht überzeugen. Man bemerkt schon beim Filtrieren und Waschen dieses Produktes, daß einzelne in dünner Schicht am Papier festhaftende Partikelchen braunrot gefärbt sind.

¹¹ Bei Anwendung von Kaliummonochromat soll man ein grauschwarzes kristallinisches Pulver erhalten; während mit Kaliumdichromat ein kirschrotes Pulver, aus einem Haufwerk von feinen Nadeln bestehend, entsteht. Vergl. C. FREESE l. c. und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1869**, 476, wie auch FISCHER *Kastners Archiv* **9**, 355.

^{11 b} Gleichzeitig mit dem Studium des Verhaltens von Ag_2CO_3 gegen K_2CrO_4 -Lösung soll auch das Verhalten von Ag_2CrO_4 gegen K_2CO_3 -Lösung, wie auch von Ag_2CrO_4 -Lösung gegen Ag_2CO_3 und von Ag_2CO_3 -Lösung gegen Ag_2CrO_4 untersucht werden.

R. ABEGG u. A. J. COX, [Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwer-

durchgeführt, da sich in der Wärme das Ag_2CO_3 unter Bildung von Ag_2O zersetzt und man dann zu dem unter II. 2. beschriebenen Fall gelangt.

4. Über eine Herstellungsweise aus Silbernitrat, Kaliumdichromat und Natriumacetat wird in der II. Mitteilung berichtet werden.

Das Silbermonochromat existiert somit, wie aus dem erwähnten hervorgeht, in zwei Modifikationen¹²: in einer roten^{12b} amorphen (oder undeutlich kristallinen) und in einer grünen (richtiger „grünscharzen“) kristallinen Modifikation, welche beide aller Wahrscheinlichkeit nach ineinander umwandelbar sind.¹³

Als ganz reines Silbermonochromat wird von mancher Seite nur die grüne Modifikation angesehen; so empfehlen JÄGER und KRÜSS ganz reines Monochromat nur durch Auskochen von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Wasser, und C. MEINEKE¹⁴ durch Abdampfen der Verbindung $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ auf dem Wasserbade herzustellen. Erstere weisen hierbei darauf hin, daß die Analyse von Silbermonochromaten, die nach anderen Methoden dargestellt sind, zum Teil bedeutend von der Normal-Zusammensetzung dieser Verbindung abweichende Werte ergab.¹⁵ Die neuerdings in der Arbeit von AUTENRIETH angeführten Beleganalysen bestätigen jedoch diese Anschauung nicht.

Für die von mir für diese Arbeit durchgeführten Versuche kam größtenteils die rote Modifikation, die in der Folge kurzweg als Silbermonochromat bezeichnet werden soll, in Ver-

löslicher Silbersalze (nach Versuchen von A. J. Cox, mitgeteilt von R. ABEGG) *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903) 1—12] bestimmen die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Silbersalze auf elektrometrischem Wege (näheres vergl. l. c.) und führen u. a. (l. c. S. 6) an, daß die Löslichkeit des Ag_2CrO_4 in Wasser ungefähr mit der des Ag_2CO_3 in Wasser übereinstimmen müßte. Die oben ange deuteten Versuchsreihen dürften eventuell auch in dieser Richtung mehr oder weniger interessante Ergebnisse zutage fördern. Vergl. auch Fußnote ^{35b} dieser Mitteilung.

¹² Dies war seit sehr langer Zeit bekannt, wurde jedoch erst durch W. AUTENRIETH (1902), mit Sicherheit festgestellt.

^{12b} Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß vereinzelte ältere Literaturangaben die rote Modifikation auch als „braune“ Modifikation bezeichnen. So z. B. vergl. H. SCHRÖDER, Dichtigkeitsmessung, Heidelberg, F. Bassermann, 1873.

¹³ Vergl. hierüber die — noch nicht abgeschlossenen — Versuche von W. AUTENRIETH l. c. S. 2062.

¹⁴ C. MEINEKE l. c. S. 343.

¹⁵ Die diesbezüglichen Analysenergebnisse sind in GMELIN-KRAUTS Handbuch d. Chemie, Heidelberg 1875, III, S. 975—76 verzeichnet.

wendung.¹⁶ Diese durch direkte Fällung entstehende Modifikation kommt viel häufiger in Betracht, und die meisten Literaturangaben sind wahrscheinlich aus demselben Grunde auf dieselbe bezogen.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung des roten Silbermonochromats wurden durchweg Kaliummonochromat- und Silbernitratlösungen verwendet; dem FRIESESchen Verfahren zufolge wurde auch hier zur konzentrierten Silbernitratlösung eine verdünnte Kaliummonochromatlösung hinzugefügt. Um das Zusammenballen und Absetzen des Niederschlages zu fördern, wurde längere Zeit gut geschüttelt und danach durch Dekantation mit kaltem Wasser der Niederschlag vom Silbernitrat befreit.

Ein Teil des so erhaltenen Silbermonochromats wurde im Dunkeln unter Wasser stehen gelassen, während ein anderer bei 100—110° einige Stunden getrocknet,¹⁷ und im Schwefelsäure-Exsikator aufbewahrt wurde. Die qualitativen Versuche wurden immer mit beiden Präparaten — soweit dies möglich war — unter gleichen Umständen durchgeführt. Mitunter wurde auch ein frisch gefälltes Silbermonochromat zur Kontrolle herangezogen. Im Verlaufe der Arbeit zeigte sich auch hier die des öfteren auftretende Erscheinung, daß der feuchten (insbesondere der frisch gefällte) Niederschlag sich gegenüber ein und demselben Reagens verschieden wie der getrocknete verhält.

Die grüne Modifikation wurde aus $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ nach den an anderer Stelle erörterten Angaben von C. MEINEKE hergestellt. Die diesbezüglichen Versuche wurden hier nur mit frisch bereiteter Substanz durchgeführt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die bezüglich des Verhaltens des Silbermonochromats gegen verschiedene Agenzien im Widerspruch stehenden Literaturangaben auf die nicht näher bezeichnete Verwendung der roten oder grünen Modifikation resp. der feuchten oder trockenen Substanz zurückzuführen sind.

Verhalten von Silbermonochromat gegen einige anorganische Agenzien.

In diesem Abschnitte soll zunächst das Verhalten von Silbermonochromat gegen Wasser, dann gegen Ammoniumhydroxyd, Al-

¹⁶ Einige wenige mit der grünen Modifikation durchgeführten Versuche, werden an betreffender Stelle — unter ausdrücklicher Bezeichnung dieser Modifikation — angeführt werden.

¹⁷ Das Trocknen von Silbermonochromat bei dieser Temperatur ist zulässig.

kalihydroxyd-, Neutralsalz- und anderen Salzlösungen und endlich gegen Säuren der anorganischen Reihe kurz erörtert werden.

I. Verhalten gegen Wasser. Die meisten Lehr- und Handbücher der anorganischen bzw. analytischen Chemie begnügen sich bei Besprechung des Silbermonochromats anzuführen: „das Silbermonochromat sei ein in Wasser fast unlösliches Salz“.¹⁸ Nach numerischen Daten, betreffend die Löslichkeitsverhältnisse desselben in Wasser, sucht man auch im BIEDERMANNschen Chemiker-Kalender (vergl. z. B. Chemiker-Kalender 1900 oder 1902, I. S. 16 u. ff., Abschnitt: „Löslichkeitsverhältnisse unorganischer Körper“) vergebens.

Die ersten Angaben über die Löslichkeit des Silbermonochromats in Wasser rühren, wie ich aus der mir zur Verfügung stehenden Literatur entnehmen konnte, von MOHR her. Die Kenntnis dieses Löslichkeitskoeffizienten steht ja in sehr innigem Zusammenhange mit der Genauigkeit seines titrimetrischen Fällungsverfahrens.

MOHR¹⁹ fand, daß ein Teil Silberchromat:

bei 14° R. in 6666.6 Tln. H₂O,
und bei 80° R. in 3704.0 Tln. H₂O löslich ist.

Bei genauer Durchsicht der periodischen Literatur findet man ferner, daß bereits mehrere Chemiker nebst MOHR sich mit diesem Thema beschäftigt haben und daß von den angeführten numerischen Ergebnissen einige eine recht befriedigende Übereinstimmung zeigen.

In der bereits eingangs erörterten Arbeit von DE KONINCK und NIHOUL (1891), betreffend die quantitative Bestimmung löslicher Chloride usw., findet man angegeben,²⁰ daß ein Teil Silbermonochromat

¹⁸ In einigen anorganischen Lehrbüchern wird überhaupt das Silbermonochromat nicht erwähnt.

¹⁹ Vergl. F. MOHR, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, Braunschweig, VIEWEG u. SOHN, 1855—56, Erste Auflage, II. Abteilg., S. 25, Abschnitt: „Über die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser.“ Dieser Abschnitt wurde auch in den folgenden Auflagen des Werkes (vergl. z. B. die sechste Auflage neubearbeitet von A. CLASSEN, 1886, S. 402) aufgenommen. Von analytischen Lehrbüchern fand ich diese Angaben nur noch in CLASSEN-CLOEREN, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Braunschweig, VIEWEG u. SOHN, 1903, Bd. II, S. 350, verzeichnet.

²⁰ Vergl. *Zeitschr. angew. Chem.* 4 (1891), 295. — DE KONINCK u. NIHOUL haben die von MOHR erhaltenen quantitativen Daten betreffend die Löslichkeit des Silbermonochromats in Wasser (CLASSEN-MOHR, l. c., S. 402) übersehen.

bei 17° C. in 26378 Tln. H₂O,
und bei 70° C. in 9116 Tln. H₂O löslich ist.

Nach Untersuchungen von W. GATHORNE JOUNG²¹ (1893) lösen
100.000 Tle. Wasser

bei 15.5° C.	6 Tle. Ag ₂ CrO ₄
und bei 100.0° C.	18 Tle. Ag ₂ CrO ₄ .

Ferner haben auch F. KOHLRAUSCH und F. ROSE (1893) in einer von ihnen verfaßten Abhandlung, betitelt: „Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen,“ die Löslichkeit des Silbermonochromats angeführt.²² Der angenäherte Sättigungsgehalt von einem Liter Wasser beträgt dieser Angabe zufolge bei 18° C. 28 mg. Ag₂CrO₄.

Um beurteilen zu können, inwieweit die neueren angeführten numerischen Daten untereinander übereinstimmen, führe ich dieselben in umgerechneter und übersichtlicher Form in nachstehender Tabelle an.

Angenäherter Sättigungsgehalt für 1 l Wasser:

bei 15.5° C	60 mg Ag ₂ CrO ₄ (nach JOUNG)
bei 17.0° C	38 mg Ag ₂ CrO ₄ (nach DE KONINCK und NIHOUL)
bei 18.0° C	28 mg Ag ₂ CrO ₄ (nach KOHLRAUSCH und ROSE).
bei 70.0° C	100 mg Ag ₂ CrO ₄ (nach DE KONINCK u. NIHOUL)
bei 100.0° C	180 mg Ag ₂ CrO ₄ (nach JOUNG).

Aus den Angaben von JOUNG, wie von DE KONINCK und seinem Mitarbeiter ist auch zu entnehmen, daß die Löslichkeit in Wasser bei höherer Temperatur (70—100° C.) dreimal oder nahezu dreimal stärker als bei gewöhnlicher Temperatur ist.²³

²¹ W. GATHORNE YOUNG, Über eine Fehlerquelle bei der volumetrischen Bestimmung von Chloriden mittels Silbernitratlösung. Sitzungsbericht vom 1. März 1893 der Society of public analysts; vergl. Ref. Chem. Ztg. 17 (1893), 337; wie auch Analyst 18 (1893), 124.

²² F. KOHLRAUSCH und F. ROSE, Ann. d. Phys. u. Chem., Neue Folge 50 (1893), 127—137. Vergl. auch F. KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen, Leipzig, TEUBNER, 1898, S. 202. Hier wird die Löslichkeit mit 26 mg pro Liter angeführt.

²³ Daraus folgern, mit Recht, DE KONINCK und NIHOUL, daß die titrimetrische Bestimmung der Chloride u. s. w. nach dem MOHRschen Verfahren nur bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden darf. Vergl. l. c. 296. Fußnote 11 und CLASSEN-MOHR, op. cit., S. 403.

Berücksichtigt man einerseits die Fehlerquellen, die bei den gebräuchlichen gewichtsanalytischen Löslichkeitsbestimmungen eintreten können — KOHLRAUSCH und ROSE führen dieselben in ihrer erwähnten Abhandlung kurz an — und andererseits die von KOHLRAUSCH und ROSE bei der Durchführung des elektrolytischen Leitvermögens eingehaltenen Arbeitsbedingungen²⁴, so ist offenbar die Angabe dieser Forscher als die genaueste die bis nun ermittelt wurde zu betrachten.^{24b}

Numerische Daten betreffend die Löslichkeit der grünen Modifikation habe ich bei Durchsicht der einschlägigen Literatur nicht gefunden. Aus den Angaben von JÄGER und KRÜSS, wie aus eigenen Versuchen, entnehme ich, daß der Löslichkeitsgrad dieser Modifikation ein geringerer als der der roten Modifikation sein dürfte.

II. Verhalten gegen Ammonium- und Alkalihydroxydlösungen. Aus den diesbezüglichen Literaturangaben ist zu entnehmen, daß Silbermonochromat in Ammoniumhydroxydlösungen unter Bildung der Verbindung $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ löslich bzw. leicht löslich ist.²⁵

²⁴ „Als feinste Methode die im Wasser gelöste kleine Menge eines schwerlöslichen Körpers zu bestimmen, ist — nach KOHLRAUSCH und ROSE (l. c.) für Elektrolyte, zweifellos die Bestimmung des elektrolytischen Leitungsvermögens der Lösung anzusehen“.

^{24b} In einer in neuester Zeit erschienen Arbeit von F. KOHLRAUSCH betitelt: „Über gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze. I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen.“ (Zum Teil mit F. ROSE und F. DOLEZALEK beobachtet.) *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 197–249, die in der Hauptsache ältere Bestimmungen enthält, werden auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen verschiedener gesättigter Lösungen schwerlöslicher Salze (auf S. 234 die des Ag_2CrO_4) bei verschiedenen Temperaturen angeführt. Auch KOHLRAUSCH und ROSE fanden, daß die Löslichkeit des Ag_2CrO_4 in Wasser mit der Temperatur stark wächst. Eine Umrechnung der Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen auf die Löslichkeit der betr. Salze soll erst später gebracht werden. Bezüglich der „Genauigkeit“ der in der Abhandlung von KOHLRAUSCH und ROSE (l. c.) angeführten Daten, vergleiche die neue Arbeit von KOHLRAUSCH, S. 198, Fußnote 1. — Der Vollständigkeit halber sei noch hier erwähnt, daß nach R. ABEGO und A. J. COX (Literaturangabe vergl. Fußnote 11b dieser Mitteilung) der angenäherte Sättigungsgehalt für 1 l Wasser bei 25° C. ca. 20 mg Ag_2CrO_4 betragen dürfte. (Näheres vergl. l. c.). —

Interessante Mitteilungen über den Wert der Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze durch Leitfähigkeitsmessung oder nach der elektrometrischen Methode führt nebst KOHLRAUSCH auch W. BÖTTGER, [Löslichkeitsstudien an schwerlöslichen Stoffen, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 521–619], an.

²⁵ Vergl. u. a. E. MITSCHERLICH, *Ann. d. Phys. u. Chem.* 12 (1828), 143; JÄGER und KRÜSS l. c. S. 2051; W. MUTHMANN, ebendas.

Es scheint mir zweckmäßig, gerade in bezug auf das zu besprechende Verhalten, einiges über die Reindarstellung von $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ in festem Zustande, hier mitzuteilen. Die Darstellung wird — wie insbesondere aus einem von C. MEINEKE ausgearbeiteten Verfahren hervorgeht^{25b} — durch Auflösen von reinem Silbermonochromat in möglichst wenig heißer Ammoniaklösung von 0.94 spez. Gewicht, rasches Filtrieren (durch ein Faltenfilter) und Auskristallisieren lassen, bewerkstelligt. Zur Reindarstellung werden die ausgeschiedenen schönen gelben Kristalle von $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ nach einiger Zeit abgesaugt und wieder in möglichst wenig heißer Ammoniaklösung derselben Konzentration gelöst. Durch Einstellen in kaltes Wasser und häufiges Umrühren wird dieselbe Verbindung in Form kleinster Kristalle nochmals abgeschieden und mit Hilfe von Ammoniaklösung von 0.91 spez. Gewicht auf ein Saugfilter gebracht und, lose mit einem Uhrglase bedeckt, durch eine Saugpumpe möglichst von anhaftender Flüssigkeit befreit. Die fast trockenen Kristalle werden nun auf eine vorher gewaschene und in einer Muffel ausgeglühte Biskuitplatte geschüttet und auf dieser über ein Gemisch von Chlorcalcium, Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet.

Aus dieser bereits im Jahre 1891 veröffentlichten Methode zur Reindarstellung von $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ist ersichtlich, daß $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ in einer wässerigen heißen Ammoniaklösung von spez. Gew. 0.94 (entspr. 15.63% NH_3)²⁶ löslich, während es in kalter Lösung von derselben Konzentration, resp. vom spez. Gewicht 0.91 (entspr. 24.99% NH_3) schwer löslich ist; es ist klar, daß dementsprechend auch das Verhalten von Ag_2CrO_4 gegen NH_3 ein verschiedenes sein wird. In den Lehrbüchern findet man dieses Verhalten gegen heiße und kalte Ammoniumhydroxydlösungen gar nicht berücksichtigt.

Von mir nur bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführte Versuche zeigten ferner, daß es auch nicht gleichgültig sei, ob man dem Silbermonochromat konzentrierte oder verdünnte Ammoniaklösungen hinzufügt. Erstere reagieren mit feuchtem roten Silbermonochromat unter Ausscheidung gelber Kriställchen von $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, die erst durch Wasserzusatz in Lösung gebracht werden;

^{25b} l. c. S. 341.

²⁶ Vergl. die Tabellen von LUNGE u. WIERNIK (1889); (z. B. im *Chemiker-Kalender* 1900 I, 194).

während durch verdünnte Ammoniaklösungen die in Rede stehende rote Modifikation rasch in eine gelbe Lösung überführt wird.

Trockenes, rotes Silbermonochromat reagiert viel träger als feuchtes und es bedarf eines kräftigen Umschüttelns bzw. längerer Zeit, um dasselbe in Lösung zu bringen.

Noch widerstandsfähiger verhält sich die grüne Modifikation.²⁷

Durch Ausführung von Parallelversuchen kann man sich sehr leicht von den „gradatim“ stattfindenden Umsetzungen überzeugen.

Durch Alkalihydroxydlösungen wird das Silbermonochromat leicht zersetzt. Allem Anscheine nach reagiert hier das trockene Salz fast ebenso prompt wie das feuchte. Da aus dem roten Niederschlag ein anderer dunkler von Silberoxyd entsteht $[\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$, so läßt sich die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht leicht beobachten.

III. Verhalten gegen einige Neutralsalzlösungen. Mit dem Studium des Verhaltens von Silbermonochromat gegen Lösungen verschiedener Neutralsalze haben sich meistens Chemiker, die das argentometrische Verfahren von MOHR auf seine Genauigkeit prüfen wollten, befaßt.

Da bei diesem Verfahren lösliche Chloride, Bromide und Jodide mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte, unter Verwendung von Kaliummonochromat als Indikator, titriert werden, und als Endprodukte, nebst überschüssigem Kaliummonochromat, lösliche Nitrate, unlösliche Silberhalogenide und eine geringe Menge unlöslichen Silbermonochromats — welche den Endpunkt der Reaktion anzeigte — vorhanden sind, so findet man insbesondere das Verhalten des Silbermonochromats gegen lösliche Halogenide und Nitrate und Kaliummonochromat eingehender untersucht und beschrieben. MOHR selbst hat, wie bereits CLASSEN und CLOEREN (l. c. S. 350) hervorgehoben haben, keine Versuche über die Löslichkeit des Ag_2CrO_4 in den Salzlösungen wie sie bei der Titration vorliegen angestellt.

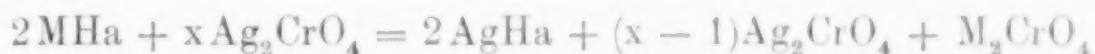
1. Alkalichlorid-, -bromid- und -jodidlösungen. Durch die eben genannten Alkalihalogenidlösungen wird Silbermonochromat in ein lösliches Alkalimonochromat, unter gleichzeitiger Ausscheidung von unlöslichem Silberhalogenid, überführt z. B.:



²⁷ Vergl. auch JÄGER und KRÜSS l. c.

Die Umsetzung zwischen Alkalihalogenid und Silbermonochromat geht — wie ich mich durch eine grössere Anzahl von Versuchen überzeugen konnte — nur bei Anwendung von frisch gefälltem (wie dies bei der Durchführung des MOHRschen Verfahrens der Fall ist) oder von feuchtem (unter Wasser im Dunkeln aufbewahrtem) roten Silbermonochromat leicht und rasch vonstatten; beim trockenen Salz findet zunächst nur an der Oberfläche und erst nach längerer Zeit — Schütteln befördert die Umsetzung — eine vollständige Umwandlung in Silberhalogenid statt.

Zur Bestimmung der löslichen Alkalihalogenide nach dem Verfahren von DE KONINCK und NIHOUL (l. c.), wird zur betreffenden Halogenidlösung Silbermonochromat im Überschusse hinzugefügt und das, gemäß der hierher stattfindenden Reaktion:



(wobei $\text{M} = \text{K}$ oder Na und $\text{Ha} = \text{Cl}$, Br oder J), in Lösung gehende Alkalichromat jodometrisch bestimmt. Bei der Darstellungsbeschreibung des zu obigem Zwecke verwendbaren Silbermonochromats wird ausdrücklich angeführt, daß das durch Fällung von AgNO_3 mit K_2CrO_4 erhaltene und durch Dekantation gewaschene Salz unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt werden soll.

Die von mir oben angeführten Ergebnisse finden somit teilweise durch die DE KONINCK-NIHOULsche Angabe ihre Bestätigung.

(Auch KOHLRAUSCH führt in seiner 1903 veröffentlichten Arbeit (l. c. S. 234) an, daß ein $2\frac{1}{2}$ Jahre im Dunkeln unter Wasser aufbewahrtes Ag_2CrO_4 bei den Messungen keinen Unterschied zeigte.)

2. Alkalisulfat- und Ammonium-, Magnesium- und Alkalinitratlösungen. BISCARO²⁸ fand, daß das MOHRsche Verfahren nicht anwendbar sei bei Gegenwart von Nitraten; auch Alkalisulfate scheinen ihm bei der Chlorbestimmung hindernd zu wirken. In beiden Fällen erfolgt die Abscheidung des Silbermonochromats, die das Ende der Titration anzeigen soll, nicht prompt. Bezugnehmend auf diese Mitteilungen von BISCARO sowie auf Versuche von T. F. STUARTS²⁹ bestimmte R. F. CARPENTER³⁰ die Lös-

²⁸ BISCARO, *Ann. chim. med. farm.* [4] 1 (1885), 241; vergl. Ref. *Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie* 1885, S. 1899.

²⁹ T. F. STUARTS, Ref. ebendas. 1886, S. 1898.

³⁰ R. F. CARPENTER, *Chem. Soc. Ind. Journ.* 5 (1886), 286; vergl. Ref. *Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie* 1886, S. 1898.

lichkeit des Silbermonochromats in einer 3.24%igen Lösung verschiedener Nitrats. In heißer Flüssigkeit erwies sich namentlich das Ammoniumnitrat als störend (1.25 ccm Mehrverbrauch von $n/10$ AgNO_3); bei gewöhnlicher Temperatur dagegen Magnesiumnitrat (0.35 ccm) und in zweiter Linie Kaliumnitrat (0.10 ccm). Die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Nitraten wurde weiters auch von anderer Seite hervorgehoben.^{30b}

3. Kaliummonochromat- und Silbernitratlösungen. In den älteren Handbüchern, z. B. in jenen von GMELIN-KRAUT und von FEHLING³¹ findet man die, mit der Erfahrung im Widerspruch stehende Angabe, daß das Silbermonochromat in Alkalichromatlösungen löslich sei.

Nach H. KÄMMERER³² (1885) ist Silbermonochromat in Kaliummonochromatlösungen unlöslich.

Angaben über das Verhalten von Silbermonochromat, deren Genauigkeit ich durch Kontrollversuche bestätigen konnte, rühren von DE KONINCK und NIHOUL her; für diese Forscher war das Verhalten von Ag_2CrO_4 gegen K_2CrO_4 bei der Ausarbeitung ihrer bereits erwähnten Bestimmungsmethode von löslichen Chloriden u. s. w., von prinzipieller Bedeutung.

Silbermonochromat ist in sehr konzentrierten Auflösungen von Kaliummonochromat in sehr geringer Menge löslich. Bei verdünnten Lösungen ist dies nicht der Fall; im Gegenteil, wenn man der wässrigen Auflösung von Silbermonochromat einige Tropfen einer Kaliummonochromatlösung hinzufügt, so wird die Flüssigkeit trübe und die geringe in der wässrigen Lösung enthaltene Menge von Silbermonochromat wird gefällt. Auch aus einer Auflösung von Silbermonochromat in Alkalinitraten fällt bei Hinzufügen einer verdünnten Auflösung von K_2CrO_4 das Ag_2CrO_4 aus.³³

^{30b} Vergl. z. B. u. a. DE KONINCK und NIHOUL l. c. und H. BAUBIGNY u. G. CHAVANNE, *Compt. rend.* 136 (1903), 1197.

³¹ GMELIN-KRAUT, op. cit. 1875, Bd. III, S. 975; H. v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1875, Bd. II, S. 678.

³² H. KÄMMERER, *Rep. anal. Chem.* 1885, S. 389; vergl. Ref. *Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Chem.* 1885, S. 1899.

³³ Vergl. DE KONINCK und NIHOUL l. c. S. 296—297. In Übereinstimmung mit dieser Erscheinung steht, wie diese Forscher mit Recht hervorheben, auch das Bedürfnis einer nicht zu geringen Menge Kaliummonochromat als Indikator bei der Durchführung des MOHRschen Verfahrens. Bereits KÄMMERER (l. c.) empfahl eine konzentrierte Indikatorlösung, um die Unlöslichkeit des Ag_2CrO_4 in Wasser zu erhöhen. Nach G. LUNGE (LUNGE-BOECKMANN'S Chemisch-technische Unter-

In Silbernitratlösungen ist Silbermonochromat praktisch als unlöslich und somit die Fällung von Ag_2CrO_4 aus K_2CrO_4 -Lösungen mit einer überschüssigen Menge von AgNO_3 als eine quantitative zu bezeichnen. Daraus geht auch hervor, daß aus einer wässrigen Silbermonochromatlösung durch Hinzufügen von AgNO_3 das in Lösung sich befindende Ag_2CrO_4 ausfallen wird.³⁴ Zum Nachweise geringer Mengen Silbermonochromat in wässrigen Lösungen kann von diesem Verhalten Gebrauch gemacht werden.

Das Silbermonochromat besitzt ein relativ geringes Löslichkeitsprodukt und seine wässrige Lösung enthält — wie es fast ausnahmslos bei Niederschlägen elektrolytischer Natur der Fall ist — neben einem sehr kleinen Teil des nichtdissoziierten Salzes im wesentlichen die Ionen Ag und CrO_4 dieser Verbindung. Um die Löslichkeit eines solchen Niederschlages zu vermindern, gibt es bekanntlich ein Mittel, von dem in der analytischen Chemie mannigfach Gebrauch gemacht wird, bestehend in dem Zusatz eines anderen Elektrolyts, welcher ein Ion mit dem Niederschlag gemeinsam hat.³⁴ Die nahezu quantitative Fällung des Silbermonochromats aus K_2CrO_4 -Lösungen mit einer überschüssigen Menge von AgNO_3 und aus AgNO_3 -Lösungen mit einer überschüssigen Menge von K_2CrO_4 , wie auch die Fällung der geringen Mengen des in wässriger Lösung enthaltenen Silbermonochromats durch Zusatz von K_2CrO_4 - oder AgNO_3 -Lösung, steht somit in vollem Einklange mit den Lehren der elektrolytischen Dissoziationstheorie.^{34b}

IV. Verhalten gegen Alkaliphosphatlösungen. Das Verhalten von Silbermonochromat gegen Alkaliphosphatlösungen, insbesondere gegen die im Laboratorium gebräuchliche Lösung von Natriumdiphosphat (Na_2HPO_4) wurde meines Wissens bisher noch nicht genau untersucht.³⁵

suchungsmethoden, Berlin 1899, Bd. I, S. 115) soll die für diesen Zweck zur Anwendung kommende Indikatorlösung aus einer kaltgesättigten Lösung von K_2CrO_4 , von der man 4—5 Tropfen für eine Titration anwenden soll, bestehen.

³⁴ Vergl. u. a. näheres in W. OSTWALDS Lehrbuch: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie“, Leipzig 1901, 3. Auflage, S. 72.

^{34b} Einer Aufklärung bedarf noch das oben angeführte Verhalten von Ag_2CrO_4 gegen sehr konzentrierte K_2CrO_4 -Lösungen.

³⁵ H. PELLET, *Bull. soc. chim. Paris* [N. S.] 28 (1877), 68, hat gezeigt, daß die Gegenwart von Arseniaten, Arseniten, Phosphaten und Fluoriden die Chlortitration nach MOHR nicht beeinflusst, da das Silberchromat sich früher bildet als das Silberfluorid, -phosphat u. s. w. Ich entnehme die Angaben von PELLET aus dem zitierten Werke von CLASSEN-CLOEREN, Bd. II, S. 352; das

Versetzt man in Wasser aufgeschlämmtes Silbermonochromat mit Natriumphosphatlösung, so findet, indem sich ein lösliches Chromat bildet, eine Umsetzung statt. Aus meinen vorläufigen Versuchen konnte ich entnehmen, daß wenn Natriumphosphat im Überschuß vorhanden ist, das Chrom als Natriumchromat vollständig in Lösung geht.

Der anscheinend komplizierte Verlauf dieser Reaktion, wie auch die Umstände, unter welchen es möglich wäre, auf Grund dieser eine jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure — in Analogie mit dem Verfahren von DE KONINCK und NIHOUL und mit dem Schwefelsäurebestimmungsverfahren von ANDREWS und LANCELOT — durchzuführen, bilden das Studium einer bereits in Angriff genommenen Arbeit.^{35b}

V. Verhalten gegen anorganische Säuren. Zum großen Teile sind auch die in der Literatur gemachten Angaben, betreffend das Verhalten von Silbermonochromat gegen Säuren, wenig übereinstimmend. So findet man z. B. bei Berücksichtigung der neueren Lehrbücher für Analytische Chemie speziell das Verhalten gegen Salpetersäure³⁶ in folgender Weise charakterisiert:

C. R. FRESENIUS (Qualit. Anal. 1895, S. 964):

Ag_2CrO_4 leicht löslich in HNO_3 ,

Original war mir bis nun noch nicht zugänglich und ich werde daher auf diese Arbeit — zu einer späteren Zeit — gelegentlich der Besprechung meiner Versuchsergebnisse mit Alkaliphosphaten u. s. w. zurückkommen müssen.

^{35b} Wie bereits in der Fußnote 11^b mitgeteilt wurde, soll auch das Verhalten gegen K_2CO_3 -Lösung u. s. w. näher untersucht werden. Hierbei sollen auch die Angaben von MOHR (l. c. 1862, II. Aufl., S. 320) „reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlensaurem Natrium nicht zersetzt“, wie auch die bezüglich der Titration nach dem MOHRschen Verfahren in einer mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemachten Chloridlösung (l. c., VI. Aufl., S. 400) gemachte Mitteilung kontrolliert und eventuell mit den von ABEGG und COX (l. c.) erhaltenen Resultaten in Zusammenhang gebracht werden.

³⁶ Diese Säure beansprucht hier wegen der leichten Löslichkeit des AgNO_3 in Wasser besonderes Interesse. Bezüglich der Löslichkeit in Säuren — im allgemeinen — vergl. u. a. DE KONINCK-MEINEKE, Mineralanalyse 1899 I, S. 408; F. P. TREADWELL, Analytische Chemie 1902 I, 78. Das Studium des Verhaltens des Silbermonochromats gegen organische Säuren, insbesondere Essigsäure, ergab ganz andere Resultate als die bis nun in der Literatur verzeichneten. Da dasselbe auch für den Analytiker von Interesse ist, zog ich es vor, dasselbe in einer zweiten, demnächst zu erscheinenden Abhandlung, ausführlicher zu besprechen.

C. FRIEDHEIM (Qualit. Anal. 1894, S. 95):

Ag_2CrO_4 löslich in HNO_3 ,

und W. v. MILLER und H. KILIANI (Analyt. Chemie 1900, S. 98):

Ag_2CrO_4 schwer löslich in HNO_3 .

Vor einiger Zeit teilten H. BAUBIGNY und G. CHAVANNE, gelegentlich der Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbindungen³⁷, einiges sich auf das Verhalten von Silbermonochromat gegen Säuren beziehend mit, und ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle, die von diesen Forschern (l. c. S. 1199, Fußnote 2) gemachte Angabe wiederzugeben.

Dieselbe lautet wörtlich: „De nombreux traités indiquent le chromate d'argent comme très soluble dans les acides, il l'est au contraire fort peu et ne le devient qu'en présence ou par addition d'un sel ammoniacal.“

Aus den wenigen von mir durchgeführten Versuchen (mit HCl , H_2SO_4 und HNO_3) konnte ich auch hier zur Schlussfolgerung gelangen, daß man zwischen frisch gefälltem resp. unter Wasser im Dunkeln aufbewahrtem und trockenem Ag_2CrO_4 unterscheiden muß; der vollständige Umsatz zu unlöslichem Chlorid bei Anwendung von Salzsäure, wie die direkte Lösung beim Hinzufügen von Schwefel- oder Salpetersäure gehen bei der getrockneten Substanz nur sehr schwer vonstatten. Auf Grund der wenigen von mir durchgeführten Versuche bin ich aber zurzeit außerstande ein definitives Urteil über den Löslichkeitsgrad des Ag_2CrO_4 in Mineralsäuren (HCl , H_2SO_4 und HNO_3) zu fällen.³⁸ Um einwandfreie Ergebnisse über das Verhalten von Ag_2CrO_4 gegen Säuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CrO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 u. s. w.) zutage zu fördern, bedarf es noch eines eingehenden Studiums. Bei der Durchführung der Versuche muß in diesem Falle, nebst dem bereits oben angedeuteten Unterschied in der Anwendung der frisch gefällten oder getrockneten Substanz,

³⁷ H. BAUBIGNY und G. CHAVANNE, Sur un nouveau procédé pour le dosage des corps halogénés dans les composés organiques. *Compt. rend.* 136 (1903), S. 1197. Séance 18. Mai 1903.

³⁸ Über die Löslichkeit des Silbermonochromats in verdünnter Salpetersäure rühren von DE KONINCK und NIHOUL l. c. einige numerische Angaben her; der Vollständigkeit halber verweise ich hier auf dieselben.

der roten oder grünschwarzen Modifikation,³⁹ auch die Konzentration der angewendeten Säure berücksichtigt werden.

Auch die oberflächliche Beurteilung des Löslichkeitsgrades, durch Bezeichnung: sehr leicht, leicht etc. ist in den vorliegenden Fällen, wo unter gewissen Umständen primär eine Umsetzung zu $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sich vollzieht, eine schwierige.⁴⁰

In den bisherigen Veröffentlichungen, die das Verhalten von Silbermonochromat gegen verschiedene Agenzien besprechen, scheinen die oben erwähnten wichtigen Momente nicht berücksichtigt worden zu sein, und die betreffenden abweichenden Literaturangaben dürften daher — wie ich dies schon oben erwähnte — wahrscheinlich größtenteils einem Ausserachtlassen dieser Faktoren zugeschrieben werden.⁴¹

³⁹ Bereits JÄGER und KRÜSS (l. c.) führen gelegentlich der Beschreibung der grünen Modifikation (erhalten durch Behandeln von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit heißem Wasser u. s. w.), daß diese in Schwefel- und Salpetersäure nicht leicht löslich sei.

⁴⁰ Vergl. hierüber insbesondere in der öfters zitierten Arbeit von AUTENRIETH l. c. S. 2059: Herstellung von Silberdichromat durch Fällung von AgNO_3 durch K_2CrO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei Gegenwart von Salpetersäure und S. 2060: Behandlung des Silbermonochromats mit Salpetersäure. — Hier sei auch erwähnt, daß aus dem von AUTENRIETH angegebenen Reaktionsverlauf zwischen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und überschüssigem AgNO_3 sich der Schluss, daß Ag_2CrO_4 in HNO_3 nicht leicht löslich ist, ziehen läßt.

⁴¹ Eine genaue Angabe, worauf das verschiedene Verhalten des feuchten und trocknen Salzes beruht, kann ich zur Zeit nicht machen. (Eine solche wäre auch für viele analoge Fälle von prinzipieller Bedeutung.) Vielleicht kann in diesem speziellen Falle der Unterschied im Verhalten dadurch erklärt werden, daß der Reaktionseintritt erst bei Gegenwart von Silberionen erfolgt, diese aber nur in dem feuchten Salze vorhanden sind, während dieselben, entsprechend der geringen Löslichkeit des Ag_2CrO_4 in Wasser, bei Anwendung von trockenem Salz erst beim Eintreten der Lösung „sukkesive“ entstehen; andererseits ist auch die Möglichkeit, daß in dem einen Falle ein Vorgang katalytischer Art mitspiele, nicht ausgeschlossen. Eine besondere Rolle könnte auch der feinen Verteilung des feuchten Salzes zukommen. Um diesbezüglich mit einer positiven Ansicht kommen zu können, beabsichtige ich noch eine große Anzahl von Versuchen, unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, u. a. auch mit feuchtem Salz hergestellt durch längeres Aufbewahren des bereits getrockneten Salzes unter Wasser, durchzuführen.

Brünn, Chemisch-technologisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1904.

Das Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO .

Von

N. v. WITTORFF.

Mit 5 Figuren im Text.

Das Verhalten von Stickstoffoxyd zu Stickstoffdioxyd ist am eingehendsten von G. LUNGE und G. PORSCHEW¹ untersucht worden, nach deren Angaben Stickstoffoxyd bei einer Temperatur von gegen -20° sehr leicht von Stickstoffdioxyd absorbiert wird, unter Bildung einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche sehr annähernd die Zusammensetzung des Salpetrigsäureanhydrids (98.3% N_2O_3 und 1.7% N_2O_4) hat. Wegen der Flüchtigkeit dieser Flüssigkeit konnte auch bei -21° nicht konstatiert werden, ob die Absorption des Stickstoffoxyds bei Erreichung einer Konzentration, welche dem Salpetrigsäureanhydrid entspricht, schon aufhört oder noch weiter gehen kann. Außerdem ist von PORSCHEW bewiesen worden, daß nach Verdampfung die dunkelblaue Flüssigkeit bei $+25^\circ$ vollständig in NO_2 (resp. N_2O_4) und NO zerfallen ist.

Die Existenz der Verbindung N_2O_3 ist weder für den Gaszustand, noch für den flüssigen und auch nicht für den krystallisierten Zustand erwiesen. Nach LUNGE und PORSCHEW bildet sich bei der Absorption von NO durch NO_2 eine Flüssigkeit, welche sehr angenähert die Zusammensetzung N_2O_3 besitzt. Diese Tatsache kann aber nicht als Beweis für die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung N_2O_3 aufgefaßt werden, denn aus der blauen Flüssigkeit, deren Zusammensetzung fast der Formel N_2O_3 entspricht, könnten sich bei der Abkühlung Kristalle von ganz anderer Zusammensetzung ausscheiden. Erst wenn der Beweis er-

¹ Z. anorg. Chem. 7 (1894), 209.

bracht ist, daß die blaue Flüssigkeit vollständig bei ein und derselben Temperatur kristallisiert, ist die Zulässigkeit der Auffassung, daß die blaue Flüssigkeit die Schmelze einer kristallisierten Verbindung N_2O_3 ist, erbracht.

Schon früher hatte BIRHANS¹ für die dunkelblaue Flüssigkeit, welche durch Kondensation von NO in Gegenwart von Sauerstoff entsteht, den Erstarrungspunkt gleich gegen -82° beobachtet, und auch gefunden, daß ein geringer Zusatz von Stickstoffdioxid den Schmelzpunkt bis -52° erhöht; die kristallinische Substanz von BIRHANS war offenbar keine chemische Verbindung.

Ein Diagramm der Schmelzpunkte von Gemischen von Stickstoffdioxid mit Stickstoffoxyd, auf Grundlage von Abkühlungskurven zusammengestellt, müßte unzweifelhaft zeigen, ob die Flüssigkeit von der Zusammensetzung N_2O_3 eine chemische Verbindung ist und ob überhaupt die beiden entsprechenden Oxyde des Stickstoffs die Fähigkeit haben, kristallisierte Verbindungen zu bilden.

Zur Feststellung des Diagrammes wurden sieben Proben verschiedener Zusammensetzung, von NO_2 bis N_2O_3 einschließlic, bereitet. Das Stickstoffdioxid wurde nach PORSCHNEWS Angaben aus Salpetersäure mittels Arsenigsäureanhydrid dargestellt. Nach einer zweimaligen Destillation über Arsenigsäureanhydrid und Phosphorsäureanhydrid wurde dasselbe in einer Vorlage kondensiert, welche mit einer Vorrichtung zum Umgießen ohne Luftzutritt versehen war. Die Analyse des Stickstoffdioxids ergab 99.9 % NO_2 und Spuren von NO; sein Schmelzpunkt war gegen -10° .

Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß bei Temperaturen zwischen -20° und -45° die Absorption des Stickstoffoxyds sehr rasch vor sich geht, und daß, wenn man den größten Teil des Stickstoffdioxids unter allmäliger Temperaturerniedrigung in kristallinischem Zustande erhält, keine Verflüchtigung der Substanz stattfindet, wie sie PORSCHNEW beobachtete, sondern daß im Gegenteile, in das Absorptionsgefäß Luft eingesogen wird, deren Sauerstoff das Stickstoffoxyd zu Dioxid oxydiert, so daß die NO-Absorption sehr lange dauert. Wenn man aber das Abzweigrohr des Absorptionsgefäßes mit einem kleinen, mit Schwefelsäure gefüllten Sicherheitsgefäß verbindet, kann man den Gaszufluß derart regulieren, daß keine Luft eingesogen wird, und in dieser Weise 6 g NO_2 in einer halben Stunde mit Stickstoffoxyd sättigen. Das Volum der Flüssigkeit vergrößert

¹ *Compt. rend.* 109, 63.

sich dabei ungefähr um die Hälfte. Eine Erniedrigung der Temperatur von -45° bis -81° trug zu einer weiteren Absorption von NO innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse, welche ± 0.32 nicht überstiegen, nicht bei.

Die erhaltene dunkelblaue Lösung konnte, entgegen den Angaben von BIRHANS, während 2—3 Stunden bei -81° nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Ihre Zusammensetzung wurde durch Titrieren mittels Kaliumpermanganatlösung bestimmt und entsprach einem Gehalt von 99.2 % N_2O_3 und gegen 0.8 % NO_2 .

Von einer gesättigten Lösung der angegebenen Zusammensetzung ausgehend, konnten durch Zusatz verschiedener Mengen von Stickstoffdioxid Gemische mit geringerem, aber bestimmtem Stickstoffgehalt bereitet werden.

In Fig. 1 ist das Gefäß zur Bereitung und Aufbewahrung der Proben dargestellt. Der Inhalt des unteren, breiten Teiles *B* wurde bestimmt und mittels einer senkrechten Skala gemessen. Aus der Dichte des flüssigen Stickstoffdioxids wurde die Höhe berechnet, bis zu welcher dasselbe einzugießen war. Nachdem durch einen Strom trockenen Stickstoffs die Luft aus dem Gefäß verdrängt war, wurde dasselbe bis -30° durch ein Gemisch von Aceton mit fester Kohlensäure abgekühlt, die Kapillarröhren *c* und *b* zugeschmolzen und durch *d* ein starker Strom trockenen Stickstoffs geleitet. Das Stickstoffdioxid wurde durch ein Kapillarrohr bis zur vorherbestimmten Höhe eingegossen. Sodann wurde das Rohr *A* und darauf das Rohr *d* zugeschmolzen. Zur Sättigung mit Stickstoffdioxid wurde das Kapillarrohr *b* geöffnet und durch ein Gummirohr mit einer Sicherheitsflasche, die mit Schwefelsäure gefüllt war, verbunden, darauf das Kapillarrohr *c* geöffnet und mit dem Apparat verbunden, welcher reines und trockenes Stickstoffdioxid lieferte. Dasselbe wurde durch Zersetzen einer 3 % igen Lösung von Natriumnitrit in Schwefelsäure mittels Quecksilber bereitet und durch chemisch reine Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid geleitet. Im Anfang

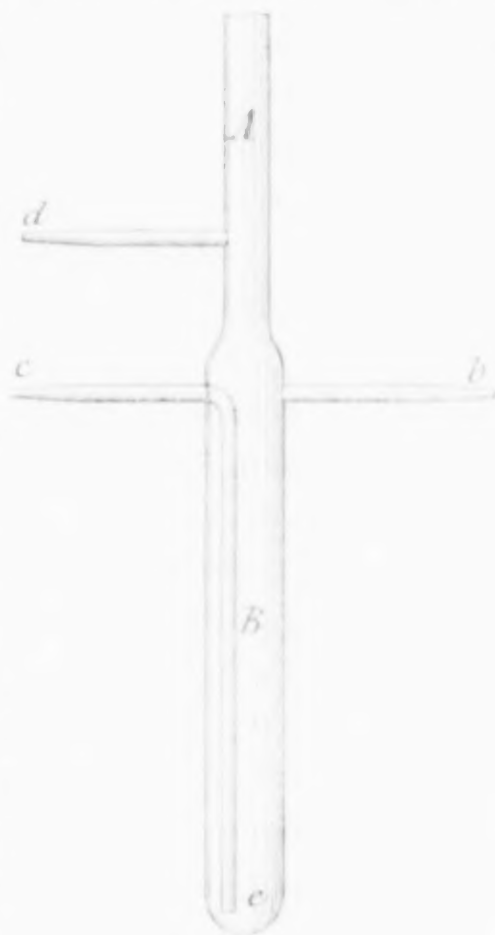


Fig. 1.

des Versuches wurde das Absorptionsgefäß auf kurze Zeit (2—3 Minuten) aus dem Kältegemisch herausgenommen, damit ein Teil des darin enthaltenen Stickstoffdioxyds sich verflüssige, worauf die Flüssigkeit um das Gaszuleitungsrohr *e* während der ganzen Dauer des Versuches nicht mehr erstarrte. Wenn die Absorption beendet war, wurde am Rohre *B* eine Marke gemacht, bis zu welcher Stickstoffdioxyd zugegeben werden mußte, um eine Mischung von angenähert der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Dieser zweite Zusatz von NO_2 wurde ganz ebenso, wie früher, gemacht.

Die ursprüngliche Menge Stickstoffdioxyd wurde so genommen, daß das resultierende Gewicht aller bereiteten Gemische ungefähr dasselbe (10 g) war.

Die genaue Zusammensetzung der Proben wurde folgenderweise bestimmt. Ein abgewogenes Glasröhrchen (Fig. 2) wurde durch *A* (Fig. 1) in das Gemisch eingesenkt, welches nach Möglichkeit, aber ohne dasselbe zum Kristallisieren zu bringen, abgekühlt war. Das bis zur Marke *a* gefüllte Glasröhrchen wurde möglichst rasch in ein mit Kältemischung (Aceton und feste Kohlensäure) gefülltes Gefäß gebracht und bei *k* und *l* zugeschmolzen. Nach Abwägen wurde das Glasröhrchen in den oberen Teil des Apparates (Fig. 3), wie auf der Zeichnung zu sehen ist, gebracht. Durch die Öffnung *C* (Fig. 3) wurde der Apparat mit einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gefüllt und mittels des Platindrates *m* das Kapillarröhrchen abgebrochen. Die Größe des Apparates war so berechnet, daß bei der Analyse einer gesättigten Lösung von Stickstoffoxyd in Stickstoffdioxyd das anfänglich entweichende Gas (NO) nicht über die Hälfte des oberen, breiten Teiles *b* des Apparates einnehmen sollte. Bei vorsichtigem Schütteln des Apparates wurde



Fig. 2.

das Stickstoffoxyd vollständig absorbiert und die Flüssigkeit erfüllte den Apparat wieder vollkommen (das nachbleibende Luftbläschen betrug nie mehr als 0.1 ccm).

Auf diese Weise wurden alle Gemische dargestellt und analysiert. Nach der Farbe waren sie bei -10° voneinander nicht zu unterscheiden, denn alle zeigten eine sehr intensive dunkelblaue Färbung.

Beim Untersuchen ihrer Abkühlungskurven wurde ein Thermoelement — Kupfer-Konstantan — und ein Galvanometer von SIEMENS und HALSKE für Temperaturen von 0° bis -200° benutzt. Um

die Drähte vor der Oxydation durch das Stickstoffdioxid zu schützen, waren sie in Glasröhrchen gesteckt, die Lötstelle und die unteren Enden der Glasröhrchen waren mit einer dünnen Schicht Bleiborat, welches einen geringen Überschufs von B_2O_3 enthielt, bedeckt. Die Angaben des Thermoelementes wurden mit einem Normalthermometer verglichen; bei Temperaturen von 0° bis -81° war der Unterschied nicht über 0.5° . Die Kühlung geschah mittels flüssiger Luft. Die Zusammenstellung der Apparate ist aus Fig. 4 ersichtlich.

Das Thermoelement k wurde in allen Versuchen genau in derselben Entfernung vom Boden der Röhre B eingestellt. Die unveränderte Lage des Gefäßes A im Mantel e wurde durch die Gummiringe aa erreicht. In allen Fällen, wenn der Apparat bei A geöffnet werden mußte, wurde der Zutritt der Feuchtigkeit und des Sauerstoffs der Luft durch einen Strom trockenen, reinen Stickstoffs abgehalten, der durch das Kapillarrohr d eingeführt wurde. Die Temperatur wurde alle

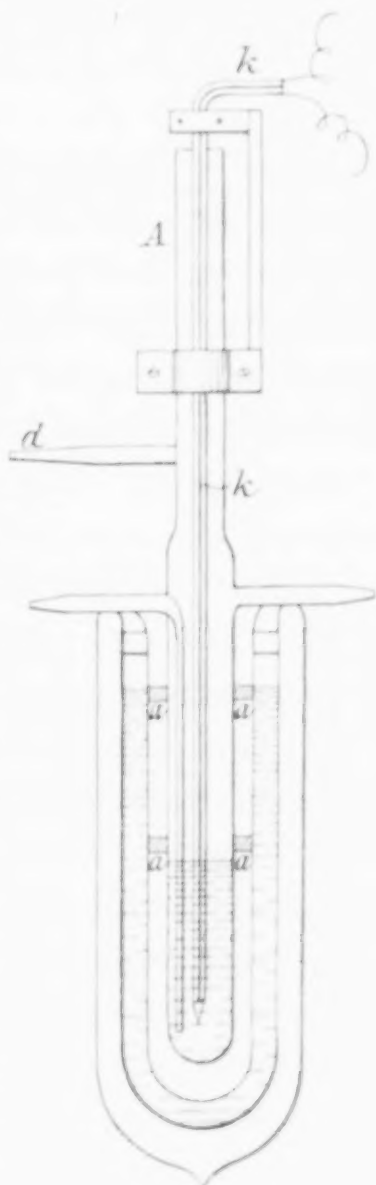


Fig. 3.

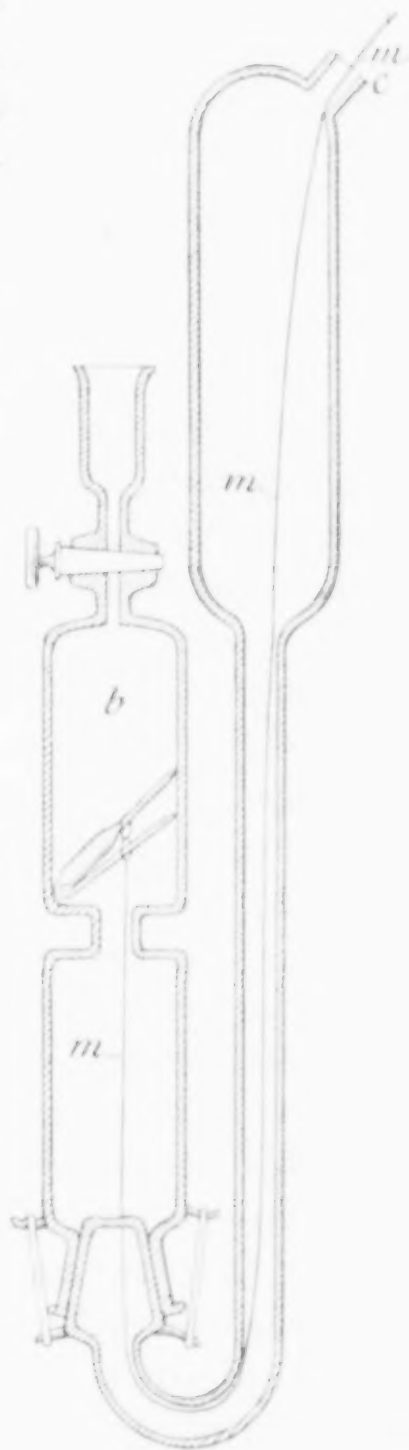


Fig. 4.

10 Sekunden mit einer Genauigkeit bis auf 0.2° abgelesen. Bis zu Anfang der Kristallisation wurde die Lösung fortwährend umgerührt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Kristalle, welche sich am Anfang der Kristallisation aus

Nr. der Gemische	Zusammensetzung der Gemische in Gewichtsprozenten		Temperatur d. Anfanges d. Kristallisation	Temperatur der eutektischen Kristallisation		Dauer der eutekt. Kristallisation in Sekunden
	NO ₂	NO		d. niedrigste beobachtete Temperatur	die höchste beobachtete Temperatur	
1	99.9	<0.1	-10°	—	—	0
2	91.2	8.8	-18	-117.5°	-113°	70
3	82.9	17.1	-31.7	-115	-112.5	170
4	80.0	20.0	-37.7	-117	-113.5	190
5	71.0	29.0	-73.0	-115	-112.5	295
6	63.6	36.4	-108.5	-112	-112	240
7	61.3	38.7	-104.5	—	—	

den Gemischen Nr. 2, 3, 4, und 5 abschieden, erschienen heller als die Flüssigkeit; die Kristalle der Gemische Nr. 6 und 7 unterschieden sich in der Farbe nicht von der Flüssigkeit. Nach vollständiger Kristallisation hatten alle Proben, außer der ersten und der siebenten, die Farbe des Lasursteins. Die Probe Nr. 1 erstarrte zu einer farblosen kristallinen Masse, die Farbe des erstarrten Gemisches Nr. 7 war dunkelblau aber heller, als die der entsprechenden Flüssigkeit.

Proben mit höherem Gehalt an Stickstoffoxyd ließen sich nicht darstellen, denn so wie das Gemisch die Zusammensetzung der Probe Nr. 7 erlangt, hört die Absorption des Stickstoffoxyds sogar bei einer Temperatur von -81° auf; und auch flüssiges Stickstoffoxyd seinerseits löst kein kristallinisches Stickstofftrioxyd N_2O_3 , was durch folgenden Versuch bewiesen wurde. Im Glasrohr *B* (Fig. 1) mit verkürztem Glaszuleitungsrohr *e* wurden über den blauen Kristallen des Salpetrigsäureanhydrids gegen sechs Liter Stickstoffoxyd mittels flüssiger Luft zu einer weißen, schneeartigen Masse kondensiert, durch vorsichtiges Erhöhen der Temperatur geschmolzen und ungefähr eine Viertelstunde in flüssigem Zustande erhalten. Das flüssige Stickstoffoxyd färbte sich dabei schwach grünlich, die kleinen Kristalle des Trioxyds auf den Gefäßwandungen lösten sich aber dabei in der flüssigen Schicht nicht auf. Daraus läßt sich schließen, daß N_2O_3 und NO sich unter gewöhnlichem Druck nicht gegenseitig lösen und wahrscheinlich bei einem Druck, der ein wenig höher als 42 Atmosphären ist, und einer Temperatur von gegen -103° zwei flüssige unmischbare Schichten bilden.

Aus der angeführten Tabelle ist ferner zu sehen, daß die Schmelztemperaturen der Gemische von Nr. 1 bis Nr. 5 und von Nr. 7

zu Nr. 6 fallen, die Zeiten der eutektischen Kristallisation in denselben Richtungen aber steigen. Bei graphischer Zusammenstellung erhält man folgendes Diagramm.

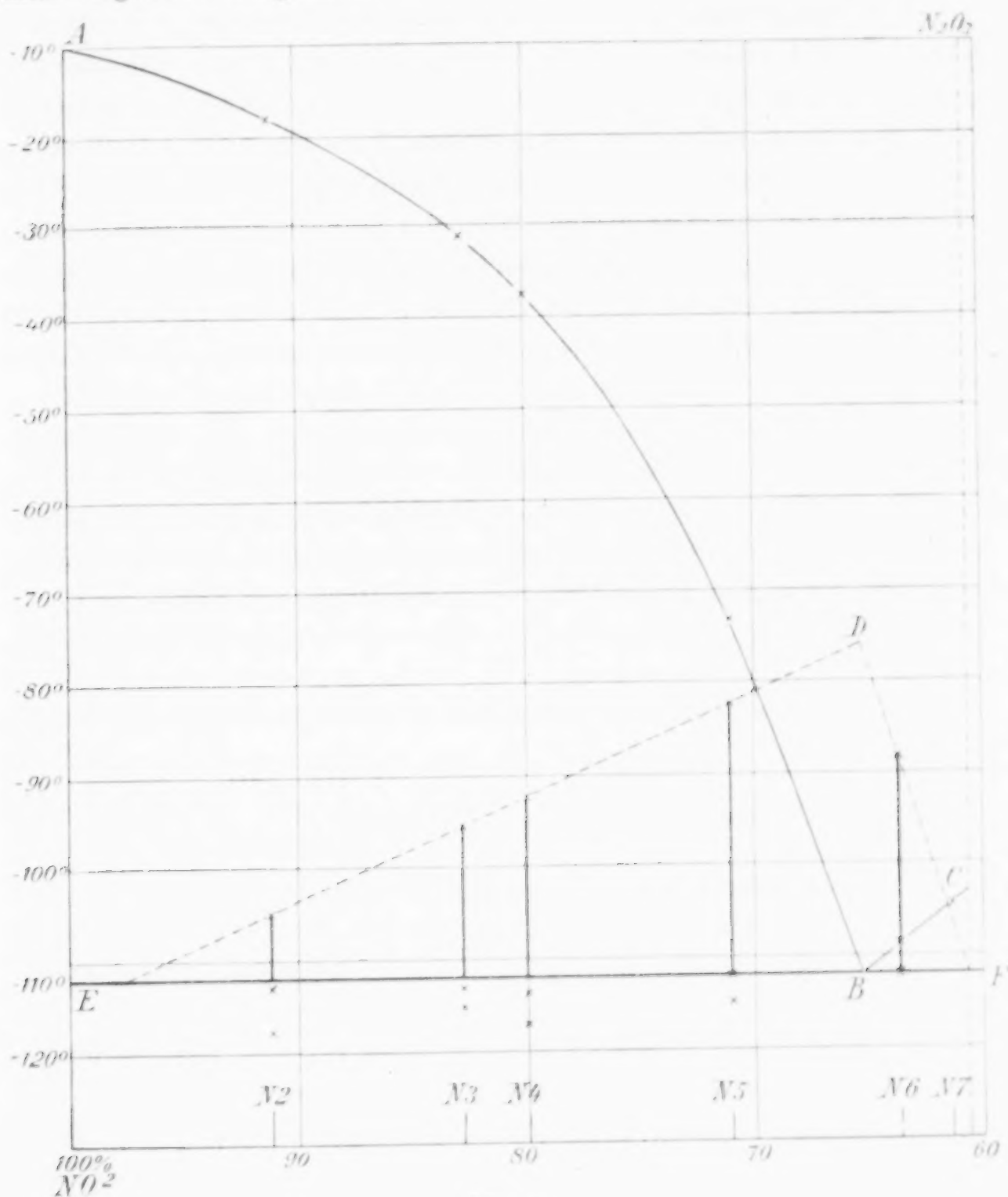


Fig. 5.

Die experimentell bestimmenden Punkte des Diagramms sind mit * bezeichnet. Diejenigen Punkte, welche auf der Geraden EF liegen, bezeichnen die beobachteten Temperaturgrenzen der eutektischen Kristallisation. Die Dauer der eutektischen Kristallisation ist durch die Länge der Senkrechten auf der eutektischen Horizontalen EF bezeichnet. Der Schnittpunkt der Kurve BC mit der Ordinate, welche der Zusammensetzung N_2O_3 entspricht, -103° , ist

der Schmelzpunkt des reinen Salpetrigsäureanhydrids. Die Abszisse des Schnittpunktes der beiden Kurven AB und CB entspricht der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches von NO_2 und N_2O_3 .

Die Schmelzpunktskurve besteht aus zwei Zweigen, AB und BC . Längst AB kristallisiert NO_2 bis zur Bildung eines eutektischen Gemisches mit N_2O_3 , das bei -112° schmilzt, längst BC kristallisiert das Stickstofftrioxyd (dunkelblaue Kristalle) bis zur Bildung desselben eutektischen Gemisches. Wenn wir außerdem die Endpunkte der Linien, welche der Dauer der eutektischen Kristallisation proportional sind, miteinander verbinden, erhalten wir zwei Gerade ED und FD , welche sich im Punkte D schneiden. Dieser Punkt liegt bei der Konzentration des eutektischen Gemisches. Die Mischung Nr. 7 kristallisiert vollständig bei ein und derselben Temperatur.

Hieraus folgt, daß die Zusammensetzung der dunkelbauen Kristalle, welche sich aus Gemischen von NO_2 und NO ausscheiden, der Formel N_2O_3 entspricht und daß Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxid in dem untersuchten Zustandsgebiet außer der Verbindung N_2O_3 keine anderen kristallisierten Verbindungen bilden.

Herrn Prof. G. TAMMANN bin ich für seinen Rat zu Dank verbunden.

Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1904.

Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs.

Von

HANS EULER.

Bei der elektrometrischen Untersuchung komplexer Nickelsalze wurde es notwendig, Nickelelektroden herzustellen, welche gegen Nickelsalzlösungen ein konstantes Potential zeigen. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe wurde bei der Mitteilung früherer diesbezüglicher Versuche von den betreffenden Autoren hervorgehoben. So sagt B. NEUMANN¹ daß es „ganz besonders schwer ist, von diesem Metall eine brauchbare Elektrode herzustellen“. Nach ST. LABENDZINSKI² ist „Nickel als Elektrode unbrauchbar“ und W. BONSDORFF³ gibt an, daß es ihm unmöglich war, (mit Nickel) konstante und reproduzierbare Potentiale zu bekommen. Diese Schwierigkeiten hängen mit den Erscheinungen zusammen, welche bei der auffallend langsamen Einstellung von Elektroden aus glattem Nickelblech auftreten. Dieselben werden näher studiert.⁴

Hier sei — in Anbetracht der recht häufigen Verwendung von Nickelelektroden — deren konstantes Potential mitgeteilt.

Die besten Elektroden sind solche mit rauher, körniger Oberfläche, z. B. von der Beschaffenheit, in welcher KAHLBAUM reines (kobaltfreies) Nickel liefert. Diese Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und bilden dann in etwa 1 norm. Nickelsulfatlösung abwechselnd Anoden und Kathoden einer Zelle, wobei geringe Stromdichte anzuwenden ist. Werden die so vorbereiteten Stücke längere Zeit, etwa 4—6 Tage in einer (womöglich

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 215.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10**, 78.

³ *Akad. Abhandlg. Helsingfors* 1904, S. 17.

⁴ G. STARCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3840.

luftfreien) Lösung von Nickelsulfat stehen gelassen oder, noch besser, geschüttelt, so erhält man Elektroden, welche den besten Elektroden erster Art, etwa denjenigen aus Zink, an Konstanz nicht nachstehen.

Die mit diesen Elektroden (KAHLBAUMSches Metall) erhaltenen Potentialwerte weichen erheblich von denjenigen ab, welche NEUMANN¹ angibt und welche N. T. M. WILSMORE² in seine Zusammensetzung aufgenommen hat. Ich erhielt die Spannungen:

$$\text{HgCl } 1 \text{ n. KCl} - 1 \text{ n. } \frac{\text{NiSO}_4}{2} = +0.466$$

$$\text{HgCl } 1 \text{ n. KCl} - \frac{1}{5} \text{ n. } \frac{\text{NiSO}_4}{2} = 0.472.$$

Setzt man, wie gebräuchlich, die OSTWALDSche Kalomelelektrode = 0.560 Volt, so ergibt sich:

		EULER	NEUMANN
Ni	$\frac{\text{NiSO}_4}{2}$ 1 norm.	— 0.094	— 0.022
Ni	$\frac{\text{NiSO}_4}{2}$ $\frac{1}{5}$ norm.	— 0.088	

Berechnet man unter der Annahme, daß eine 1 äquivalente norm. Nickelsulfatlösung 0.11 norm. in bezug auf Ionen Ni^{++} ist, das Potential des Nickels gegen eine 1 norm. Lösung seiner Ionen, so erhält man das Potential:

	EULER	NEUMANN
$\text{Ni} \mid \text{Ni}^{++} \text{ 1 norm.}$	$= -0.13_3$	$- 0.05.$

Mit zwei anderen Nickelpräparaten wurden gegen 1 norm. Nickelsulfatlösungen die Potentialdifferenzen erhalten:

Ni aus Nickelkarbonyl (Mond)	— 0.092
Ni, chem. rein, unbek. Herkunft	— 0.097.

Der von NEUMANN angegebene Wert ist also sicher zu hoch und ist durch den oben angegebenen zu ersetzen.³ Dadurch rückt

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 316.

³ Fast ebenso brauchbare Elektroden erhält man, wenn man das mit Schwefelsäure behandelte Nickel ohne vorhergehende Elektrolyse mehrere Tage mit Nickelsulfat in Berührung läßt.

das Nickel in der Reihe der elektrischen Potentiale dem Blei außerordentlich nahe und würde, den vorhandenen Messungen an letzterem Metall zufolge, nun sogar unmittelbar nach diesem zu stehen kommen.

Ob die langsame Einstellung der konstanten Potentialdifferenz $\text{Ni} - \text{NiSO}_4$ darauf beruht, daß sich, wie beim Kupfer ein Gleichgewicht zwischen dem festen Metall und zwei Oxydationsstufen des Salzes ausbildet, müssen erst weitere Versuche entscheiden.

In diesem Zusammenhang sei noch mitgeteilt, daß die ungleichen Werte, welche man mit Tellurelektroden verschiedener Herkunft erhält, aller Wahrscheinlichkeit nach von geringen, durch die gebräuchlichen chemischen Reaktionen schwer nachweisbaren Verunreinigungen verursacht werden. Gelegentlich einer Untersuchung über die amphoteren Elemente, besonders Se und Te, deren elektrochemisches Verhalten meines Wissens noch nicht untersucht ist, beobachtete ich, daß Tellurelektroden, welche sich gegen die meisten Lösungen konstant einstellen, je nach ihrer Herkunft recht verschiedene Potentiale zeigen. Während ich nach einer Reihe von Messungen folgenden Wert vorläufig als den normalen ansehe:

$\text{Te} \mid \text{Gesättigte L\ddot{o}s. v. telluriger S\ddot{a}ure} - 1 \text{ n. KClHgCl} = 0.00 \text{ Volt,}$

habe ich mit verschiedenen Präparaten sowohl erheblich höhere, als auch niedrigere, gut reproduzierbare Werte erhalten. Ich wäre denjenigen Herren, welche sich selbst mit der Reinigung des Tellurs beschäftigt haben oder im Besitz von nach bekannten Methoden gereinigtem Tellur sind, für die Überlassung kleiner Proben sehr zu Dank verpflichtet.

Nachschrift: Herr Professor R. LORENZ war so freundlich, mich auf eine Potentialbestimmung am Tellur aufmerksam zu machen, welche schon vor längerer Zeit in seinem Laboratorium durch Herrn J. EGLI ausgeführt worden war. Das auf Tellur bezügliche Resultat der (noch nicht publizierten) Arbeit ist in den Tabellen über absolute Potentiale im „Elektrochemischen Praktikum“ von R. LORENZ¹ aufgenommen worden. Nach LORENZ und EGLI beträgt die Potentialdifferenz:

$\text{Te} \mid \text{TeCl}_2^{1/10} (25^\circ) - 1 \text{ n. KClHgClHg} = 0.19 \text{ Volt.}$

Die Messung war mit einem Präparat ausgeführt worden, an welchem Herr TREADWELL seine Atomgewichtsbestimmung gemacht

¹ Göttingen 1901, S. 182.

hatte, und war also vermutlich von hoher Reinheit. Der daran erhaltene Wert ist mit dem von mir vorläufig angegebenen nicht direkt vergleichbar. An einer meiner Elektroden hatte ich einen vom EGLischen nicht allzu verschiedenen Wert erhalten, — 0.15 Volt — allerdings war dieselbe aus einem Präparat hergestellt, das ich nicht für das beste hielt; weitere Vergleiche werden hierüber entscheiden. Wie erwähnt, scheinen kleine, vom Tellur schwer zu trennende Verunreinigungen, über deren Natur ich noch keine Vermutungen äußern möchte, das Potential der Tellurelektroden stark beeinflussen zu können.

Stockholms Högskola.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1904.

Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelkarbonate.¹

Von

R. J. MEYER.

Mit 1 Figur im Text.

Das von AUER v. WELSBACH² zuerst systematisch auf die Trennung der Ceriterden angewandte Verfahren der Fraktionierung der Ammoniumdoppelnitrate hat neuerdings durch die Einführung verschiedener zweckmäßiger Modifikationen eine erhebliche Förderung erfahren. DEMARÇAY³ ist zunächst von der Fraktionierung der Ammoniumdoppelnitrate zu der der Magnesiumdoppelnitrate übergegangen. Indem er diese aus stark salpetersaurer Lösung (spez. Gew. 1.3) umkristallisiert, gelangt er zu einer erheblich schnelleren und vollständigeren Trennung, insbesondere der in Wasser sehr leicht löslichen Doppelnitrate des Neodyms, Samariums und Gadoliniums. Die schönste Frucht der Anwendung dieses Verfahrens war die Isolierung einer neuen Erde, die das Samarium in kleinem Betrage begleitet und deren Element von DEMARÇAY den Namen Europium erhielt.³ Es bildet, indem es sich bei der Fraktionierung zwischen Samarium und Gadolinium einschiebt, die Brücke von den Ceriterden zu den Yttererden. Eine weitere Ausgestaltung erhielt die Methode durch URBAIN, der den Isomorphismus der Doppelnitrate des Wismuts mit denen der seltenen Erden für eine

¹ Die Teile I—IV dieser Abhandlung sind, abgesehen von einigen neueren experimentellen Ergänzungen, im wesentlichen ein Auszug aus der Inaug.-Diss. von W. HILLER, „Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden“, Berlin 1904.

² *Monatsh. f. Chem.* **6** (1885), 477; *Sitzungsber. Wien. Akad.* **92** II (1885), 317.

³ *Compt. rend.* **130** (1900), 1019; *Ebendas.* **130**, 1469; *Ebendas.* **132** (1901), 1484.

lohnende und exakte Trennung, insbesondere des Samariums, Europiums und Gadoliniums in sehr interessanter Weise verwertete.¹ Erweist sich so die Fraktionierung in saurer Lösung für die in Wasser außerordentlich leicht löslichen Doppelnitrate der engeren Samariumgruppe als fördernd, so bietet sie für die Trennung von Neodym, Praseodym und Lanthan zum mindesten keine Vorteile. Diesem Zwecke dient vielmehr weit besser, wie DROSSBACH² gezeigt hat, die Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in neutraler oder schwach basischer Lösung. Dieses Verfahren haben MUTHMANN und WEISS³ mit Erfolg angewandt, als es sich darum handelte, möglichst reines Material zur elektrolytischen Herstellung der Metalle der Ceriterden zu gewinnen. Tatsächlich stellt auch diese Methode gegenüber dem alten AUERSchen Verfahren einen großen Fortschritt dar. Zu ihrer wirklich vorteilhaften Durchführung bedarf es aber nach DROSSBACH einer vorbereitenden Operation, die darin besteht, daß man die Karbonate oder Hydroxyde des Ausgangsgemisches der seltenen Erden in stark konzentrierter Kaliumkarbonatlösung aufnimmt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser, fällt ein Teil der Erden in Form ihrer Doppelkarbonate wieder aus, und zwar findet auf diese Weise eine starke Anreicherung an Neodym, Samarium und seinen Verwandten in der Lösung und dementsprechend eine ebensolche Anreicherung an Praseodym und Lanthan im Niederschlage statt. Die von DROSSBACH angegebene Fraktionierungsmethode haben MUTHMANN und WEISS in den Details ihrer Ausführung eingehend beschrieben, so daß ich mich darauf beschränken kann, zu konstatieren, daß dieses Verfahren auch nach meiner Erfahrung, wenn man die nötige Übung erlangt hat, bedeutend schneller zu einer annähernden Trennung der Ceriterden führt als die ursprüngliche von AUER empfohlene Methode. Zu einer vollständigen Reindarstellung der einzelnen Bestandteile konnte ich jedoch auf diesem Wege nicht gelangen und zwar hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil die Menge des in Arbeit genommenen Ausgangsmateriales für eine erschöpfende Durchführung der Fraktionierung nicht ausreichend war. Verhältnismäßig am leichtesten gelingt es noch, wie natürlich, den am schwersten löslichen Bestandteil, das Lanthanmagnesiumnitrat, in reiner Form abzuscheiden.

¹ URBAIN und LACOMBE, *Compt. rend.* 137 (1903), 792; Ebendas. 138 (1904), 84.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2828.

³ *Lieb. Ann.* 331 (1904), 1.

Es hat sich bisher stets gezeigt, daß, falls man nicht sehr große Mengen Ausgangsmaterial verarbeitet, die mit den Hilfsmitteln eines wissenschaftlichen Laboratoriums kaum zu bewältigen sind, wohl eine Rohtrennung, aber niemals eine Reindarstellung der seltenen Erden unter Anwendung einer einzigen Methode erzielt werden kann, vielmehr bedarf es, wenn man in kleinerem Maßstabe arbeitet, immer einer Kombination mehrerer prinzipiell verschiedener Verfahren, um zu einem Produkte zu gelangen, das sich in seinen Eigenschaften nicht mehr ändert. Um so überraschender ist die jüngst von BASKERVILLE¹ gemachte Mitteilung, daß es ihm gelungen sei, chemisch reines Praseodym durch einmalige Fällung aus einer lanthanhaltigen Lösung in Form des Citrats zu gewinnen. Hierauf wird am Schluß dieser Abhandlung eingegangen werden. Nachdem nun DROSSBACH gezeigt hatte, daß durch Behandlung mit Alkalikarbonat die Ceriterden von vornherein in zwei Hauptanteile von verschiedener Löslichkeit zerlegt werden können, lag der Gedanke nahe, das Verhalten derselben gegen Alkalikarbonatlösungen näher zu studieren, um auf dieser Grundlage womöglich zu einer wirksamen Scheidung auch kleinerer Mengen von Rohmaterial zu gelangen oder doch auf andere Weise vorgereinigte Produkte endgültig von den letzten Beimengungen befreien zu können.

I. Die Alkalidoppelkarbonate der Ceriterden.

Versetzt man die neutrale Lösung eines Salzes der Ceriterden mit einer stark verdünnten Alkalikarbonat- oder Bikarbonatlösung, so fallen die neutralen Karbonate in amorphem Zustande aus. Diese sollen nach den Untersuchungen von HERMANN,² JOLIN,³ CLEVE⁴ und v. SCHEELE⁵ der allgemeinen Zusammensetzung $R_2(CO_3)_3 + 8 H_2O$ entsprechen. Bei Anwendung eines starken Überschusses konzentrierter Alkalikarbonatlösungen erhält man dagegen Niederschläge, die nach einiger Zeit deutlich kristallinisch werden und die Zusammensetzung von Alkalidoppelkarbonaten besitzen. Einige dieser Verbindungen sind bereits bekannt. So wurden Doppelkarbonate von Yttrium, Samarium und Didym von CLEVE,⁶ solche des Cers

¹ BASKERVILLE und TURRENTINE, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 46.

² *Journ. prakt. Chem.* **82** (1861), 401.

³ *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 539.

⁴ *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 252.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 362.

⁶ *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 252, 345; Ebendas. [2] **43** (1885), 168, 364.

von JOLIN¹ dargestellt. Hierzu kommen die neuerdings von JOB² und BAUR³ studierten interessanten Percerkaliumkarbonate. Versuche v. SCHEELES⁴ entsprechende Praseodymverbindungen zu gewinnen, waren jedoch resultatlos, wahrscheinlich infolge nicht ausreichender Konzentration der Alkalikarbonatlösung. Charakteristisch für die Doppelkarbonate der Ceriterden ist nämlich ihre leichte Zersetzlichkeit durch Wasser und verdünnte Alkalikarbonatlösungen. Hierdurch unterscheiden sie sich typisch von den entsprechenden Verbindungen der Yttererden, die auch in verdünnter Kaliumkarbonatlösung beständig sind und auf Grund dieser Eigenschaft, wie DROSSBACH⁵ gezeigt hat, leicht von den Ceriterden getrennt werden können. Die Kaliumdoppelkarbonate von Cer, Neodym, Praseodym und Lanthan haben, wie durch die unten folgenden Analysen begründet wird, sämtlich die allgemeine Zusammensetzung $R_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$. Sie sind in stark konzentrierter Kaliumkarbonatlösung von mindestens 30 % K_2CO_3 auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, leichter noch in der Wärme und scheiden sich beim Verdünnen ihrer Lösungen in Form feiner, seidenglänzender Blättchen aus. Bei sehr langsamer Kristallisation aus wenig verdünnten Lösungen entstehen, namentlich bei den löslicheren Praseodym- und Neodymsalzen, zu Büscheln vereinigte glänzende Nadeln.

Die Ammoniumdoppelkarbonate, welche durch Eintragen konzentrierter Salzlösungen der Ceriterden in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniumkarbonat zunächst als dichte amorphe Niederschläge gefällt werden, werden nach kurzem Stehen ebenfalls kristallinisch und gleichen dann den Kaliumdoppelsalzen. Ihre Zusammensetzung entspricht mit Ausnahme des Cersalzes, welches 6 Mol. Kristallwasser enthält, der allgemeinen Formel $R_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$.

Einem anderen Typus gehören die Natriumdoppelsalze an. Sie werden durch Fällern mittels konzentrierter Natriumkarbonatlösung als schwere gelatinöse Niederschläge erhalten und lassen auch nach wochenlanger Berührung mit der Mutterlauge kaum eine kristallinische Form erkennen. Sie sind außerordentlich leicht zersetzlich; es ist daher schwer, sie in vollständig konstanter Zusammensetzung

¹ *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 540.

² *Compt. rend.* **128** (1899), 1098.

³ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 256.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 319.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3508.

zu erhalten, da sie schon beim Auswaschen mit verdünnterer Natriumkarbonatlösung Alkali abgeben. Die Analysen dieser Verbindungen beziehen sich daher vielleicht auf nicht ganz einwandfreies Material. Jedenfalls nähert sich die Zusammensetzung der Natriumsalze der von CLEVE für das Dydimsalz aufgestellten Formel $2R_2(CO_3)_2 \cdot 3Na_2CO_3 + xH_2O$.

Was die Konstitution dieser Doppelkarbonate betrifft, so darf man wohl annehmen, daß in ihnen die Ceriterden als Bestandteile komplexer Ionen enthalten sind. Für diese Auffassung spricht insbesondere die eigentümliche Änderung der Lichtabsorption, die die alkalischen Lösungen der Neodym- und Praseodymdoppelkarbonate gegenüber den einfachen Salzen dieser Erden zeigen. Die blaue Neodym- wie die grüne Praseodymkarbonatlösung haben ein durchaus individuelles Spektrum, das von dem der wässrigen Lösung der Chloride, Nitrate, Sulfate u. s. w. in mannigfacher Beziehung abweicht. Hierauf haben zuerst MUTHMANN und STÜTZEL hingewiesen.¹

Zur Analyse der Doppelkarbonate wurden die Erden aus der schwach salzsauren Lösung mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat geglüht. Zur Bestimmung des Praseodyms wurde in dem durch Glühen erhaltenen Superoxyd der Gehalt an aktivem Sauerstoff durch Reduktion im Wasserstoffstrome ermittelt. Kalium und Natrium wurden in den Filtraten von der Oxalatfällung als Sulfate bestimmt. Ammoniak wurde durch Destillation mit Natronlauge und Titration ermittelt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach BUNSEN oder titrimetrisch ausgeführt. Als Atomgewichte wurden die von BRAUNER ermittelten Werte zugrunde gelegt, nämlich:

$$La = 139.04 \quad Ce = 140.2 \quad Pr = 140.9 \quad Nd = 143.8.$$

a) Lanthanalkalikarbonate.

1. Lanthankaliumkarbonat, $La_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$.
Eine aus 5 g La_2O_3 hergestellte, stark konzentrierte Lanthan-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2653. Die Änderungen, die das Spektrum der Praseodymsalze mit wechselndem Anion und wechselndem Lösungsmittel erleidet, hängen nach Untersuchungen, die auf meine Veranlassung von A. AUFRECHT ausgeführt worden sind, zweifellos eng mit dem Dissoziationszustande solcher Lösungen zusammen. Siehe Inaug.-Diss., Berlin 1904. Versuche von LIVEING, *Proc. Cambridge Phil. Trans.* **18** (1900), 298 und von PURVIS, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12** III (1903), 202, 206 an Didymylösungen lassen diesen Zusammenhang ebenfalls erkennen.

chloridlösung, wurde tropfenweise in 100 g einer 50⁰/₀igen Kaliumkarbonatlösung eingetragen und der zunächst entstandene Niederschlag unter gelindem Erwärmen und Schütteln gelöst. Beim allmählichen Verdünnen der erkalteten Lösung trat reichliche Abscheidung weißer seidenglänzender Kriställchen ein. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt, nach dem Auswaschen mit 2⁰/₀iger Kaliumkarbonatlösung zwischen Ton und gehärtetem Fließpapier sorgfältig abgepresst und in lufttrockenem Zustande analysiert.

Berechnet		Gefunden:		
$K_2La_2(CO_3)_4 \cdot 12 H_2O$:				
La	34.22 ⁰ / ₀	33.69	34.14	34.02 ⁰ / ₀
K	9.64	10.54	9.83	9.91
CO ₃	29.53	30.02	29.72	29.94

2. Lanthannatriumkarbonat, $2La(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 + 20H_2O(?)$. Beim Eintragen einer neutralen konzentrierten Lanthansalzlösung in kalt gesättigte Natriumkarbonatlösung entstand ein dichter gelatinöser Niederschlag, welcher im Gegensatz zu dem durch Kalium- und Ammoniumkarbonat hervorgerufenen Fällungen auch nach wochenlanger Berührung mit der Lauge nicht kristallinisch wurde. Die Analyse des mit verdünnter Natriumkarbonatlösung gewaschenen und gut abgesaugten lufttrockenen Niederschlages ergab die folgenden Resultate, aus denen sich mit großer Annäherung obige Zusammensetzung berechnet.

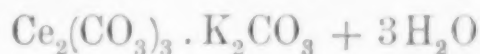
Berechnet		Gefunden:	
$\text{Na}_6\text{La}_4(\text{CO}_3)_9 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$:			
La	34.84 %	35.28	35.40 %
Na	8.67	7.94	8.03
CO_3	33.86	32.77	32.95

3. Lanthanammoniumkarbonat, $La_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$. Zu 100 g einer 20⁰/₀igen Lösung von Ammoniumkarbonat wurde allmählich eine aus 3 g Oxyd erhaltene konzentrierte Lanthanchloridlösung zugesetzt. Der anfangs amorphe, grobkörnige Niederschlag wurde im Laufe einiger Tage kristallinisch. Das Salz wurde nach dem Absaugen mit stark verdünnter Ammoniumkarbonatlösung gewaschen und lieferte im lufttrockenen Zustande folgende Analysenzahlen:

Berechnet	Gefunden:		
$(\text{NH}_4)_2\text{La}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:			
La 44.41 %	44.68	44.51	44.58 %
NH ₄ 5.78	5.27	5.45	
CO ₃ 38.32	37.88	37.97	

b) Ceroalkalikarbonate.

1. Cerokaliumkarbonat, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Ein Doppelsalz des Cerokarbonats mit Kaliumkarbonat ist bereits von JOLIN dargestellt worden, welcher dasselbe durch Fällen von Cero-sulfatlösung mit Kaliumbikarbonat als anfangs amorphem, bald kristallinisch werdenden Niederschlag erhielt und für das im Vakuum getrocknete Salz die Zusammensetzung:



ermittelte.

Die Analyse des durch Ausfällen aus einer Cerokaliumkarbonatlösung erhaltenen Salzes führte dagegen in Übereinstimmung mit den übrigen in gleicher Weise gewonnenen Kaliumdoppelkarbonaten zu einem Wassergehalt von 12 Mol. Das lufttrockene Salz lieferte die folgenden Werte:

Berechnet	Gefunden:	
$\text{K}_2\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:		
Ce 34.41 %	34.52	34.72 %
K 9.61	9.94	10.09
CO_3 29.45	29.92	30.18

An der Luft nimmt das Salz, ebenso wie seine Lösung in Kaliumkarbonat infolge Autoxydation allmählich eine schwachgelbe Farbe an.

2. Ceronatriumkarbonat, $2\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ (?). Dieses Salz wurde in ganz analoger Weise, wie das entsprechende Lanthansalz dargestellt. Der Niederschlag zeigte nach sehr langem Stehen geringe Andeutung einer kristallinen Struktur. Die Analyse des mit verdünnter Natriumkarbonatlösung sorgfältig ausgewaschenen lufttrockenen Salzes ergab folgende Werte, die annähernd auf obige Formel stimmen.

Berechnet	Gefunden:	
$\text{Na}_6\text{Ce}_4(\text{CO}_3)_9 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:		
Ce 33.56 %	34.40	34.57 %
Na 8.27	7.58	7.63
CO_3 32.31	32.25	32.46

Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen der Analysenwerte gegen die aus der Formel berechneten lassen es immerhin fraglich erscheinen, ob man es bei den amorphen Natriumverbindungen überhaupt mit einheitlichen Stoffen zu tun hat. Der Mehrgehalt dieser Verbindungen an Alkalikarbonat gegenüber dem der kristallisierten Kalium- und Ammoniumverbindungen könnte auch auf Adsorptionswirkungen der amorphen Niederschläge zurückzuführen sein. Auf die gleiche Weise wäre dann auch der noch höhere Alkaligehalt des von JOLIN untersuchten amorphen Salzes zu erklären, für welches derselbe die annähernde Zusammensetzung $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ermittelte.

3. Ceroammoniumkarbonat, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Salz entsteht durch Fällen einer Cerochloridlösung mit stark überschüssigem Ammoniumkarbonat zunächst als voluminöser weißer Niederschlag, der nach wenigen Tagen in Berührung mit der Mutterlauge mikrokristallinisch wird. Im Überschufs des konzentrierten Fällungsmittels ist es nur wenig löslich. An der Luft nimmt es infolge von Autoxydation eine schwach gelbliche Färbung an. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:		
Ce 42.19 %	41.57	41.72 %
NH_4 5.44	5.26	5.34
CO_3 36.11	35.49	36.05

c) Praseodymalkalikarbonate.

1. Praseodymkaliumkarbonat, $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Ein Doppelsalz dieser Zusammensetzung wird durch Eintragen einer Lösung von Praseodymchlorid in konzentrierte Kaliumkarbonatlösung erhalten. Es scheidet sich aus der entstandenen hellgrünen Lösung in feinen Nadeln ab. Die Analyse entspricht der auch von CLEVE beim „Didymkaliumkarbonat“ erhaltenen Formel.

Berechnet	Gefunden:	
$\text{K}_2\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}:$		
Pr 34.52 %	34.29	34.17 %
K 9.59	10.08	10.26
CO_3 29.41	29.87	30.14

2. Praseodymnatriumkarbonat, $2\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ (?). Dieses Salz wurde durch Zufügen einer konzentrierten Lösung von Praseodymchlorid zu gesättigter Natriumkarbonatlösung als amorpher Niederschlag erhalten, der auch nach langem Stehen kristallinische Formen nicht erkennen liefs. Der mit dem stark verdünnten Fällungsmittel ausgewaschene Niederschlag gab folgende Analysenresultate:

Berechnet	Gefunden:	
$\text{Na}_6\text{Pr}_4(\text{CO}_3)_9 \cdot 22\text{H}_2\text{O}:$		
Pr 34.40 %	34.79	34.64 %
Na 8.44	7.90	8.05
CO_3 32.96	33.52	33.70

3. Praseodymammoniumkarbonat, $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz entsteht als ein hellgrüner, kristallinischer Niederschlag, gleicht dem entsprechenden Lanthansalz durchaus und ist wie letzteres im Überschusse der Karbonatlösung unlöslich.

Berechnet	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:$		
Pr 44.73 %	44.17	44.23 %
NH_4 5.72	5.86	5.97
CO_3 38.10	37.68	38.04

d) Neodymalkalikarbonate.

1. Neodymkaliumkarbonat, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Lanthans und Praseodyms tritt bei dem Neodymsalz die Abscheidung erst bei sehr grosser Verdünnung seiner Lösung ein. Es ist also bedeutend leichter löslich als jene und zeigt meist längere zu Büscheln angeordnete zugespitzte Nadeln.

Berechnet	Gefunden:	
$\text{K}_2\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}:$		
Nd 34.98 %	34.80	34.69 %
K 9.53	9.96	10.13
CO_3 29.19	29.64	29.47

2. Neodymnatriumkarbonat, $2\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 22\text{H}_2\text{O} (?)$. Das Doppelsalz fällt als amorpher bläuvioletter Niederschlag in gleicher Weise aus, wie das analoge Praseodymsalz, von welchem es sich dadurch unterscheidet, daß es im Überschusse der gesättigten Natriumkarbonatlösung ein wenig löslich ist.

Berechnet	Gefunden:	
$\text{Na}_6\text{Nd}_4(\text{CO}_3)_9 \cdot 22\text{H}_2\text{O}:$		
Nd 34.87 %	35.47	35.39 %
Na 8.38	7.73	7.91
CO_3 32.73	33.13	32.96

3. Neodymammoniumkarbonat, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung dieser Verbindung ist der des entsprechenden Praseodymsalzes völlig analog. Das in sehr regelmässig entwickelten Prismen kristallisierende Salz ist in konzentrierter Ammoniumkarbonatlösung sehr wenig löslich.

Berechnet	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:$		
Na 45.23	45.59	45.72 %
NH_4 5.69	5.93	5.86
CO_3 37.75	38.01	38.25.

II. Orientierende Löslichkeitsversuche.

Vergleicht man Kalium-, Natrium und Ammoniumdoppelkarbonate in bezug auf ihre Löslichkeit in den entsprechenden Alkalikarbonatlösungen, so ergibt sich, daß die Natrium- und Ammoniumsalze für eine Trennung nicht in Betracht kommen, da sie sämtlich zu schwer löslich sind, wenn auch Unterschiede in dem Grade ihrer Löslichkeit bei den verschiedenen Erden beobachtet werden konnten. Dagegen zeigen die Kaliumdoppelkarbonate in stark konzentrierter Kaliumkarbonatlösung eine erhebliche Löslichkeit und — was ihre Anwendung zur Trennung besonders begünstigt — die Unterschiede im Löslichkeitsgrade sind bei den einzelnen Erden bedeutend stärker ausgeprägt, als wohl bei irgend einer anderen isomorphen Salzreihe. Am schwersten löslich ist das Lanthankaliumkarbonat. Es fällt bereits bei starker Konzentration der Kaliumkarbonatlösung fast vollständig aus, während das entsprechende Neodymsalz das leichtest lösliche der Reihe ist und sich erst bei

starker Verdünnung der Lösung abscheidet. Zwischen Lanthan und Neodym liegen dem Grade ihrer Löslichkeit nach die Doppelkarbonate des Praseodyms und des Cers. Um nun die Bedingungen, die eine Trennung auf dieser Grundlage ermöglichen, kennen zu lernen, wurden zunächst eine Reihe von Vergleichungsversuchen mit den reinen Erden vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden aus je 3 g La_2O_3 , Pr_2O_3 und Nd_2O_3 , sowie aus einer entsprechenden Menge von Cerosalz mit dem zehnfachen Gewicht Wasser möglichst neutrale Chloridlösungen hergestellt und diese in je 120 g 50%iger Kaliumkarbonatlösung allmählich eingetragen. Nachdem der zuerst entstandene Niederschlag bei gelindem Erwärmen völlig in Lösung gegangen war, wurden die Lösungen in Flaschen von 500 ccm Inhalt infiltriert und an einem gleichmäßig kühlen Ort stehen gelassen. Eine Ausscheidung trat auch nach längerer Zeit und trotz häufigen Schüttelns nicht ein. Es wurde deshalb in der Weise verdünnt, daß jeder Lösung wiederholt je 10 ccm Wasser zugesetzt wurden, bis die Abscheidung begann. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	Konzentrat. der Lösung vor dem Verdünnen	Menge d. zuge- setzt. Wassers in ccm	Die verd. Lösg. enthält Proz. K_2CO_3	Grad d. Ab- scheidg. der Doppelkarbon.
Lanthan	50 : 150	30	31.2	vollständig
Praseodym	—	60	26.8	teilweise
Cer	—	70	25.5	"
Neodym	—	90	23.4	beginnend

Wenn die so erhaltenen Zahlen auch nur als Näherungswerte betrachtet werden können, da die Versuche wegen der beschränkten Menge des zur Verfügung stehenden reinen Praseodyms und Neodyms nur in kleinem Maßstabe ausführbar waren, zu dem auch die Temperatur nicht genau bestimmt wurde, so geht aus einem Vergleiche der gefundenen Zahlen doch mit Deutlichkeit hervor, daß wesentliche Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Erden bestehen. Die Löslichkeit in mäßig konzentrierter Kaliumkarbonatlösung nimmt in der Reihenfolge La, Pr, Ce, Nd stufenweise zu.¹ Während das Lanthankaliumkarbonat beim Verdünnen der Lösung bis zu

¹ Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Reihenfolge parallel geht mit der Abnahme der Basizität der Erden. Vergl. hierzu BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 73 (1899), 951.

einem Gehalte von 31% K_2CO_3 so vollständig ausgefallen war, daß im Filtrate nur noch geringe Spuren von Lanthan nachweisbar waren, begannen die Doppelkarbonate der übrigen Erden erst bei sehr viel geringerer Konzentration auszukristallisieren, zuletzt das Neodymsalz, bei dem eine vollständige Abscheidung auch dann noch nicht eingetreten war, als der Gehalt der Lösung nur noch etwa 15% K_2CO_3 betrug. Ähnlich wie die Neodymverbindung verhielt sich die Cerverbindung, welche sich zunächst als kristallinischer Niederschlag abschied, dann aber, wie die immer mehr zunehmende Braunfärbung der Flüssigkeit erkennen liefs, zum größeren Teile als Cerperoxyd in Lösung ging und erst nach sehr starkem Verdünnen wieder abgeschieden werden konnte.

III. Reindarstellung des Lanthans.

Nach diesen orientierenden Versuchen wurde zunächst die Abscheidung des Didyms vom Lanthan auf der angegebenen Grundlage versucht. Hierzu wurden Rückstände benutzt, welche von Cer mittels Magnesiumacetat und Wasserstoffsuperoxyd schon früher fast vollständig befreit worden waren und im wesentlichen Didym und Lanthan enthielten. Zur Entfernung des Magnesiums wurde die saure Lösung mit Oxalsäure gefällt und die Oxalatfällung mehrere Male wiederholt. Die Oxyde besaßen die bekannte bräunlich rote Farbe; trotzdem war Cer mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd kaum nachweisbar, obwohl es, wie sich im Laufe des Trennungsverfahrens herausstellte, in nicht unerheblicher Menge zugegen war. Aus den Oxyden wurde eine neutrale Lösung der Chloride hergestellt, die in bezug auf das Chlorid 20%ig war. Zur Ausführung einiger Vorversuche wurden zunächst 100 g dieser Lösung in die dreifache Menge 50%iger Kaliumkarbonatlösung eingetragen und die erhaltene Lösung nach dem Filtrieren soweit verdünnt, daß die Konzentration des Kaliumkarbonats 30% betrug. Als nach längerer Zeit eine Kristallabscheidung nicht eintrat, wurde die Verdünnung langsam fortgesetzt und nun fand plötzlich eine fast vollständige Ausscheidung des Gemisches der Doppelkarbonate statt. Auch durch heftiges Bewegen der Lösungen auf der Schüttelmaschine war diese Übersättigungserscheinung nicht ganz zu umgehen. Die aus den abgeschiedenen Doppelkarbonaten einerseits und den Filtraten andererseits erhaltenen Oxyde zeigten zwar in ihrer Färbung auffallende Unterschiede, aber die spektroskopische Prüfung ihrer Lösungen ergab nur unbedeutende Ab-

weichungen in der Intensität der Absorptionsbanden. Die Trennungsversuche führten erst zu günstigeren Resultaten, als durch Impfen der verdünnten Lösungen mit geringen Mengen der kristallisierten Doppelkarbonate die Übersättigung vermieden wurde. Nunmehr fand bei geeigneter Konzentration der Lösung eine ganz allmähliche Abscheidung der Doppelkarbonate in schön ausgebildeten langen Nadelchen statt. Es wurden nunmehr einige Versuche in etwas größerem Maßstabe ausgeführt. Der Verlauf einer solchen Trennung, welche nach dreimaliger Kristallisation zu einem fast reinen Lanthan führte, war folgender: Als Material dienten 120 g Oxyde des Lanthans und Didyms. Die neutrale Chloridlösung wurde in 150 g einer 50 % igen Kaliumkarbonatlösung eingetragen. Die nach kurzem Schütteln klare Lösung wurde filtriert und nun durch Verdünnen und Impfen mit wenig Lanthankaliumkarbonat die Kristallisation angeregt. Die so erhaltene Fraktion (Kristalle I) wurde scharf abgesaugt, mit 25 % iger Kaliumkarbonatlösung nachgewaschen und dann noch zweimal in gleicher Weise umkristallisiert (Kristalle II und III). In dem von der ersten Fraktion verbliebenen bräunlichen Filtrat wurde sodann durch allmähliches Zufügen eines gleichen Volumens Wasser eine weitere Abscheidung bewirkt (Filtrat I) und schließlich aus der letzten noch stark gefärbten Lösung (Filtrat II) der Rest der darin enthaltenen Erden mit Oxalsäure gefällt. Die aus den drei Fraktionen erhaltenen Oxyde hatten folgendes Aussehen: Ausgangsmaterial: rotbraun; Fraktion I: graubraun; II: hellchamois; III: weiß, mit ganz schwach rötlichem Tone. Die aus den Filtraten erhaltenen Oxyde: Filtrat I: dunkelbraun, Filtrat II: intensiv gelb.

Die spektroskopische Untersuchung ergab folgendes: von Fraktion I bis II ging die Gesamtintensität der Absorptionsspektren schnell zurück. Fraktion III zeigte bei 20 cm Schichtdicke der einprozentigen Lösung nur noch die intensivsten Banden des Praseodyms und Neodyms in schattenhafter Andeutung. Man erhielt also nach drei Fällungen ein fast reines Lanthan. Mit dessen fortschreitender Reinigung war aber außerdem eine weitgehende Trennung der Didymkomponenten zu beobachten. Das im Ausgangsmaterial dominierende Neodymspektrum war bereits in Fraktion I merklich geschwächt. Hierauf deutete auch schon das farblose Aussehen der Lösung hin. Da dieser Punkt, bei dem das komplementäre Grün des Praseodyms die Rosafärbung des Neodyms verdeckt, bei der Fraktionierung nach anderen Methoden erst nach einer

größeren Reihe von Kristallisationsserien eintritt, so kann die Karbonatmethode jedenfalls mit Vorteil für eine vorbereitende Trennung der Didymkomponenten Verwendung finden. Diesem Verhalten entsprechend war in dem aus dem Filtrat I hergestellten Oxyd eine starke Anreicherung an Neodym spektroskopisch zu konstatieren, wogegen die Intensität des Neodymspektrums in Filtrat II wiederum abgenommen hatte. Es fand dies darin seine Erklärung, daß sich in dieser Endlauge die geringen Mengen Cer, die das Ausgangsmaterial enthielt, stark konzentriert hatten. Außerdem liefs sich in dem Spektrum dieser Lösung noch die zum Samarium gehörige Bande $\lambda = 461 \mu$ erkennen. Auf das Vorhandensein dieser Erde deutete auch schon die lebhaft gelbe Farbe des aus der Endlauge dargestellten Oxyds hin. Die vorstehend wiedergegebenen Versuche können nur den Wert einer Orientierung beanspruchen. Sie sind mit zu geringen Mengen Ausgangsmaterial ausgeführt, um erkennen zu lassen, ob sich mit Hilfe von Kaliumkarbonatfällungen auch eine schnelle Reindarstellung des Lanthans aus großen Mengen Rohmaterial wird bewerkstelligen lassen. Aber sie geben doch der Methode, die noch einer weiteren Ausarbeitung bedarf, eine feste Grundlage. Hat man es mit einem durch Fraktionierung vorge reinigtem Produkt zu tun, so führt das neue Verfahren jedenfalls bedeutend schneller zum Ziele, als die bekannten basischen Methoden. Der größte Vorzug derselben dürfte aber gerade darin liegen, daß sich mit ihrer Hilfe auch geringere Mengen Material mit Vorteil zerlegen lassen. Für eine erfolgreiche Durchführung ist es jedoch Hauptbedingung, worauf noch einmal hingewiesen sei, daß durch vorsichtiges Verdünnen der konzentrierten Lösung und Impfen derselben eine langsame Abscheidung der kristallisierten Doppelkarbonate herbeigeführt wird. Erwähnt sei noch, daß nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren ein schwach praseodymhaltiges Lanthan (Handelspräparat von DE HAËN) mit Leichtigkeit durch einmal wiederholte Fällung von dem letzten Rest des Praseodyms befreit werden konnte.

IV. Der Nachweis und die Entfernung geringer Mengen von Cer mit Kaliumkarbonat.

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben die bereits von MARC¹ gemachte Erfahrung bestätigt, daß man kleine Mengen Cer

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 2370; vergl. auch DENNIS u. MAGEE, Z. anorg. Chem. 7 (1894), 250.

neben den anderen Erden mittels der von LECOQ DE BOISBAUDRAN eingeführten Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd nicht einwandfrei nachweisen kann. MARC nimmt als untere Grenze für den möglichen Nachweis einen Gehalt von 2% Cer an, während DROSSBACH¹ ein Versagen der Reaktion in solchen Fällen einem ungenügenden Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zuschreiben zu müssen glaubt. JOB² hat nun zuerst auf die große Empfindlichkeit des Cernachweises mittelst Kaliumkarbonatlösung hingewiesen. Nach seiner Angabe entsteht in reinen Cerlösungen noch bei einer Verdünnung von 1 : 250000 auf Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd eine deutlich gelbe Färbung in der Alkalikarbonatlösung. Jedoch nimmt auch hier die Schärfe der Reaktion bei Gegenwart anderer Erden, besonders wenn der Cergehalt nur gering ist, stark ab. Um ein eigenes Urteil über die Empfindlichkeit des Cernachweises zu gewinnen, wurden einige Versuche angestellt. Als Material wurde ein lanthanhaltiges Didym verwandt, welches durch mehrfache Behandlung mit Magnesiumacetat und Wasserstoffsuperoxyd von Cer vollständig befreit worden war. Die Oxyde zeigten eine rein hellgraue Farbe ohne jeden bräunlichen Ton und entwickelten mit Salzsäure kein Chlor, waren demnach frei von höheren Oxyden (vgl. MARC l. c.). Es wurde nun eine in bezug auf das Oxyd 5% ige Lösung der Chloride dargestellt und durch Versetzen mit wechselnden Mengen einer Cerlösung von gleicher Konzentration gemischte Lösungen von bekannter Zusammensetzung hergestellt. Hierbei ergab sich in Übereinstimmung mit den von MARC gemachten Beobachtungen, daß beim Sinken des Cergehaltes im Gemische die Reaktion ganz unverhältnismäßig an Empfindlichkeit einbüßt und zwar fast unabhängig von der Gesamtkonzentration der Lösung. So konnte bei der Prüfung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in einem 2% Cer enthaltenden Gemische nur noch ein sehr geringer Farbenunterschied der Fällung im Vergleich zu der in einer cerfreien Lösung erzeugten, wahrgenommen werden; bei einem Gehalte von 1% Cer war ein solcher Unterschied überhaupt nicht mehr zu erkennen. Auch die von HARTLEY³ empfohlene Reaktion mit Ammoniumacetat und Wasserstoffsuperoxyd gibt keine wesentlich besseren Resultate. Hingegen war es durch Eintragen der Chloridlösung in viel konzentrierte Kaliumkarbonatlösung und Zufügen von geringen Mengen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2830.

² *Compt. rend.* **126** (1898), 246.

³ *Journ. Chem. Soc.* **41** (1882), 202.

Wasserstoffsuperoxyd möglich, noch einen Gehalt von $\frac{1}{2}\%$ Cer in den Mischungen mit Deutlichkeit nachzuweisen. Die Erkennung des Farbumschlages ist hier infolge der Durchsichtigkeit der Lösung bedeutend erleichtert. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion kann nun dadurch außerordentlich gesteigert werden, daß die Erden zunächst durch vorsichtiges Verdünnen der Kaliumkarbonatlösung fast vollständig zur Abscheidung gebracht werden. Da das durch Oxydation gebildete Cerperoxyd auch in verdünnten Kaliumkarbonatlösungen außerordentlich leicht löslich ist, so kann dasselbe nun in der über dem kristallinen Niederschlage stehenden Flüssigkeit an der gelbbraunen Farbe der Lösung deutlich erkannt werden.¹ Bezüglich der Ausführung der Reaktion ist noch zu bemerken, daß ein Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd leicht eine völlige Reduktion des primär gebildeten Percerkarbonats unter Entfärbung der Lösung bewirkt. Man darf daher entweder nur eine sehr stark verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung in kleinem Betrage zusetzen oder man wartet die beim Schütteln nach kurzer Zeit schon eintretende Autoxydation der Lösung ab. Statt des Kaliumkarbonats kann man mit Vorteil auch Ammoniumkarbonat verwenden.

V. Reindarstellung des Praseodyms. Praseodymsuperoxyd.

Wie die Ergebnisse vorstehender Versuche zeigen, eignet sich die Karbonatscheidung der Ceriterden zur Reindarstellung in den Fällen, in denen es sich darum handelt, eine Erde zu entfernen, die ein leichter lösliches Doppelkarbonat bildet als die zu reinigende Erde. Ein besonderes Interesse bot nun die Frage, ob man auf derselben Grundlage dem Praseodym die geringen Mengen Neodym würde entziehen können, die ihm selbst bei rigoroser Reinigung mittelst der üblichen Methoden fast stets noch anhaften, die jedenfalls ohne erhebliche Verluste an kostbarem Material nicht vollständig zu entfernen sind. Wie gezeigt wurde, ist Neodymkaliumkarbonat erheblich leichter löslich in überschüssiger Kaliumkarbonatlösung als das entsprechende Praseodymsalz. Letzteres fällt dementsprechend beim Verdünnen der Lösung früher aus als jener.

¹ Man erkennt so, daß die meisten Präparate der Ceriterden, die für Cerfrei gelten, es tatsächlich nicht sind; siehe den folgenden Abschnitt.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein ziemlich reines Praseodymsuperoxyd benutzt, welches von der Firma CHENAL, DOUILHET ET CIE in Paris bezogen worden war. Das Präparat hatte eine dunkel schwarzbraune Farbe. Die lauchgrüne Lösung in Salzsäure zeigte in 1%iger Lösung vor dem Spektroskop im 10 cm Rohr noch deutlich die beiden intensivsten Banden des Neodyms im Gelb und Grün, ebenso war ein geringer Lanthan-gehalt im Bogenspektrum zu konstatieren, indem besonders die charakteristischen Lanthanlinien im violetten Teile mit ziemlicher Schärfe hervortraten. Cer war mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nicht nachzuweisen. Zur Feststellung des Oxydationszustandes des Superoxyds wurde dasselbe bei 100° getrocknet, im BUNSENSchen Apparat mit konzentrierter Salzsäure und wenig Jodkalium destilliert und das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 2.85% aktivem Sauerstoff. Für die Formel PrO_2 , die sowohl SCHEELE als auch BRAUNER dem vollständig oxydierten Superoxyd zuerteilen, berechnet sich dagegen ein Gehalt von 4.65% Sauerstoff.

Abscheidung von Cer und Neodym: 30 g des Superoxyds wurden durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorid verwandelt und die Lösung desselben unter Umschütteln in 300 g 50%ige erwärmte Kaliumkarbonatlösung, die mit einigen Tropfen reinen Wasserstoffsuperoxyds versetzt war, unter automatischer Rührung eingetropft. Es trat klare Lösung ein. Darauf wurde so viel Wasser zugefügt, daß das Gesamtgewicht 600 g betrug. Beim Stehen der Lösung in der Kälte schied sich das Doppelkarbonat flockig ab und wurde allmählig kristallinisch. Die über dem Niederschlage stehende Lösung war durch gelöstes Cer braungelb gefärbt. Durch Übersättigen mit Salzsäure, Fällen mit Oxalsäure und Verglühen des Oxalats erhielt man aus ihr 1.05 g eines braunen Oxyds, dessen Lösung die Cerreaktion mit aller Deutlichkeit zeigte. Es bestätigt sich hiermit also, daß kleine Mengen Cer, die auf die übliche Weise direkt nicht nachweisbar sind, mit der Karbonatmethode leicht festgestellt und entfernt werden können.¹ Das abgeschiedene Doppelkarbonat ergab nach Überführung in Oxalat und vorsichtigem Erhitzen des letzteren auf dem Sechsbrenner 27.4 g eines schwarzen Superoxyds, welches nach

¹ Der Nachweis des Cers mittels Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak ist auf praseodymreiche Erden angewandt noch weit weniger empfindlich als
Z. anorg. Chem. Bd. 41.

dem Resultate der jodometrischen Bestimmung 3.09 % aktiven Sauerstoffs enthielt; der Sauerstoffgehalt war also gegenüber dem des Ausgangsproduktes um 0.24 % gestiegen.

Erste Wiederholung der Fällung. 26.4 g des aus dem Doppelkarbonat von der ersten Fällung erhaltenen Oxyds wurden wiederum in Chlorid übergeführt und dessen Lösung in Kaliumkarbonat eingetragen, wobei dieselben Konzentrationsverhältnisse eingehalten wurden, wie vorher. Zur Peroxydation des eventuell noch vorhandenen Cers wurde jedoch diesmal kein Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, sondern es wurde ein kräftiger Luftstrom vier Stunden lang durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt. Danach wurde mit Kristallen von der ersten Fällung geimpft und die Lösung der Kristallisation überlassen. Die Lösung über dem ausgeschiedenen Doppelkarbonate war jetzt nur noch schwach gelb gefärbt, aus ihr konnten 0.8 g eines braunen Oxyds isoliert werden, das wiederum die Cerreaktion, wenn auch schwächer als die erste Mutterlauge, so doch deutlich zeigte. Der Niederschlag ergab 25.2 g schwarzes Superoxyd mit einem Gehalte von 3.11 % aktivem Sauerstoff. Derselbe war also innerhalb der Fehlergrenzen konstant geblieben. Die spektroskopische Untersuchung dieses Oxyds ergab die bemerkenswerte Tatsache, daß die beiden Neodymlinien in 1 % iger Lösung bei 10 cm Schichtdicke nicht mehr sichtbar waren. Dagegen traten sie noch, wenn auch sehr schwach, in 5 % iger Lösung auf.

Zweite Wiederholung der Fällung. 24.9 g des Oxyds von der zweiten Fällung wurden in derselben Weise in Doppelkarbonat übergeführt wie vorher, mit der einzigen Abweichung, daß nunmehr entsprechend der geringeren Menge angewandten Oxyds das Gesamtgewicht der Karbonatlösung nicht auf 600, sondern auf 500 g gebracht wurde. Nach der Abscheidung zeigte die Mutterlauge keine gelbe Färbung mehr, sondern war rein hellgrün gefärbt. Dementsprechend konnte in dem aus ihr dargestellten Oxyd Cer nicht mehr nachgewiesen werden. Das Gewicht des aus dem abgeschiedenen Doppelkarbonate erhaltenen Oxyds betrug 21.8 g. Die jodometrische Analyse ergab 3.04 % aktiven Sauerstoff. Eine Erhöhung des Oxydationszustandes war also nicht eingetreten. Die Lösung ergab erst bei einem Gehalte von 10 % Oxyd bei 10 cm

sonst, da die grüne Färbung des Hydroxyds die gelbe durch das Cer verursachte Färbung völlig verdeckt.

Schichtdicke eine äußerst schwache Andeutung der stärksten Neodymbanden.

Durch die dreimalige Abscheidung als Doppelkarbonat war also gleichzeitig eine vollständige Befreiung des Praseodyms von Cer und eine annähernd vollständige von Neodym erreicht worden. Bei diesen Operationen war das Gewicht des angewandten Oxyds von 30 auf 21.8 g heruntergegangen, eine Ausbeute, die, wenn man die geringe Menge des Ausgangsproduktes berücksichtigt, als sehr befriedigend gelten kann. Da nun der Oxydationszustand des Superoxyds von der ersten Fällung an konstant blieb und sich nicht über 3% aktiven Sauerstoff erhob, so wurde zunächst von weiteren Wiederholungen der Karbonatfällungen abgesehen, denn es lag nahe, diese mangelnde Fähigkeit zu weiterer Sauerstoffaufnahme einer Verunreinigung des Oxyds mit Lanthan zuzuschreiben, nachdem MARC¹ gezeigt hat, in wie hohem Maße der Oxydationszustand des Praseodymoxyds durch eine solche Beimengung beeinflusst wird.

Abscheidung des Lanthans: Zur Abscheidung geringer Mengen Lanthan aus Praseodym eignet sich, wenn man nur wenig Substanz zur Verfügung hat, das von VON SCHEELE² empfohlene Umkristallisieren des Oxalats aus schwacher Salpetersäure am meisten, weil die Ausführung dieses Verfahrens nur mit geringen Substanzverlusten verbunden ist. Es wurde daher das Oxyd in Nitrat verwandelt und dieses aus sehr verdünnter salpetersaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt unter Anwendung einer etwas stärker sauren Lösung. Beide Fällungen ergaben Oxyde mit einem Gehalte von 3.01% aktivem Sauerstoff; eine Erhöhung des Oxydationszustandes war also nicht eingetreten. Aus den Filtraten konnten geringe Mengen eines schwach rötlich gefärbten Oxyds isoliert werden. Nunmehr wurde eine systematische Fraktionierung des Oxalats in der Weise vorgenommen, daß die verdünnte salpetersaure Lösung in der Hitze mit Oxalsäure bis zur Trübung versetzt wurde, worauf man in mehreren Anteilen gestört kristallisieren liefs, bis sich kein Oxalat mehr ausschied. Die einzelnen Fraktionen wurden dann wiederum, jede für sich in Salpetersäure gelöst und nach bekanntem Prinzip weiter fraktioniert, in der Weise also, daß die Lauge von der ersten Abscheidung zur

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2370; vergl. auch R. J. MEYER und Koss, ebendas. 35 (1902), 3741

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 415.

Auflösung der zweiten, die von der zweiten zur Auflösung der dritten benutzt wurde. Diese Fraktionierung wurde solange ausgeführt, bis sich ihre Fortführung durch das Zusammenschmelzen der Substanzmenge in den Endfraktionen verbot. Hier-nach wurde aus dem am schwersten löslichen Anteile der letzten Reihe das Oxyd dargestellt. Sein Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug 2.95%; es war also durch die Fraktionierung keine Erhöhung im Sauerstoffgehalte erzielt worden, ein sicheres Zeichen dafür, daß überhaupt nur eine sehr geringe Beimengung an Lanthan vorhanden war. Hiermit steht im Einklang, daß die vereinigten Endlaugen, die das abgeschiedene Lanthan konzentriert enthalten sollten, ebenfalls ein tiefschwarzes Oxyd lieferten, dessen Oxydationszustand kaum von dem aus den am schwersten löslichen Fraktionen abwich. Sein Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug nämlich 2.90%. Hieraus ergibt sich wohl mit Sicherheit, daß der an sich schon sehr geringe Lanthangehalt des untersuchten Praseodyms nicht die Ursache für den niedrigen Oxydationszustand seines Superoxyds bilden konnte, da derselbe bei allen Reinigungsoperationen fast völlig konstant blieb. Um die Resultate noch einmal zusammenzufassen, betrug der Gehalt an aktivem Sauerstoff:

1. Im Ausgangsprodukt	2.85 %
2. in der ersten K_2CO_3 -Fällung	3.01
3. in der zweiten K_2CO_3 -Fällung	3.11
4. in der dritten K_2CO_3 -Fällung	3.04
5. nach zwei Oxalatfällungen aus HNO_3	3.01
6. nach weiterer Fraktionierung des Oxalats	2.95
Mittel von 2—6:	3.02 %

Die Abweichungen bewegen sich also von der ersten Fällung an innerhalb der Fehlergrenzen. Man kann nun hiergegen einwenden, daß der Sauerstoffgehalt des Praseodymsuperoxyds von der Temperatur abhängt, bei der das Glühen stattfindet. VON SCHEELE schließt in dieser Beziehung aus seinen Resultaten, daß das Oxyd das Maximum an Sauerstoff aufnimmt, wenn man das Oxalat bei möglichst niedriger Temperatur verglüht, während z. B. aus Nitrat erhaltenes Oxyd infolge der höheren Zersetzungstemperatur dieses Salzes niedriger oxydiert sein soll. Um den Einfluß der Temperatur auf den Oxydationszustand kennen zu lernen, wurden einige Versuche in der Weise ausgeführt, daß aus Oxalat durch Glühen im

Porzellantiegel auf dem Sechsbrenner dargestelltes Superoxyd im elektrischen Widerstandsofen unter Überleiten von kohlensäurefreier Luft oder auch von Sauerstoff auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde, deren Höhe durch ein Thermoelement mit auf Temperaturgrade geaichtem Millivoltmeter gemessen wurde. Nach dem Abkühlen im Luftstrome wurde der Gehalt an aktivem Sauerstoff jodometrisch bestimmt.

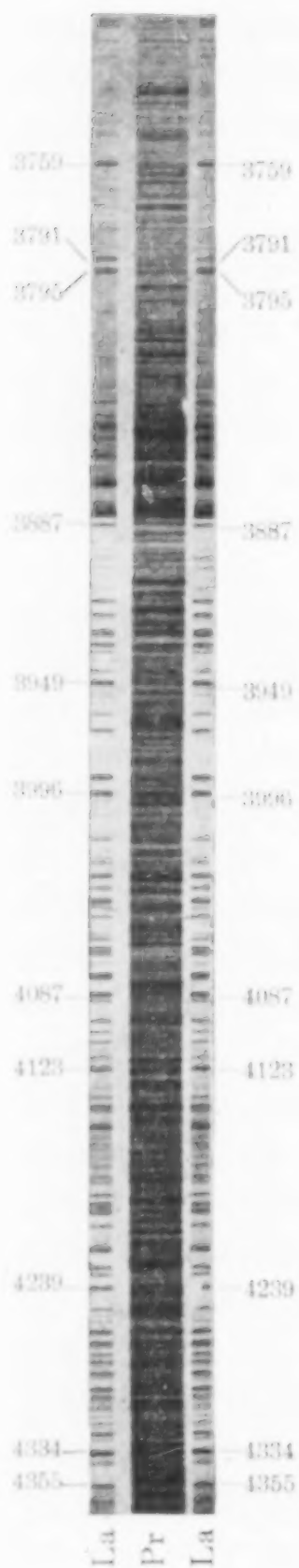
Temperatur:	aktiver Sauerstoff:
1000 °	2.92 %
700 °	3.24
600 °	2.90
500 °	3.00
400 °	2.98.

Es ergibt sich aus dieser Versuchsreihe, daß der Oxydationsgrad der auf verschieden hohe Temperaturen geglühten Oxyde nach dem Erkalten annähernd derselbe ist und stets einem Gehalt von rund 3% aktivem Sauerstoff entspricht. Tensionsbestimmungen bei höheren Temperaturen würden über die Grenzen seines Stabilitätsgebietes näheren Aufschluß geben können. Daß die zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs benutzte jodometrische Methode zu Bedenken keine Veranlassung gibt, ist bereits früher gezeigt worden,¹ denn sie gibt genau dieselben Resultate wie die Reduktion im Wasserstoffstrome. Allerdings darf man die Destillation nicht mit Salzsäure allein vornehmen, da Verluste an Chlor infolge der rapiden Zersetzung des Superoxyds dann kaum zu vermeiden sind. Vielmehr ist zunächst zum trocknen Oxyd etwas festes Jodkalium zuzufügen, worauf man so viel konzentrierte Salzsäure zugibt, daß das Kölbchen etwa zu $\frac{2}{3}$ seines Volumens gefüllt ist. Wenn bei dieser Art der Ausführung der Methode leicht ein wenig Jod aus dem überschüssigen Jodkalium freigemacht wird, so könnte dieser Fehler, der übrigens minimal ist, doch nur eine scheinbare Erhöhung, aber keine Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes zur Folge haben.

Um nun ein definitives Urteil über den Reinheitsgrad des auf die beschriebene Weise erhaltenen Praseodyms zu gewinnen, war die spektroskopische Prüfung desselben unerläßlich. Insbesondere konnte nur auf diese Weise erkannt werden, inwieweit die Ab-

¹ R. J. MEYER und M. Koss, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3743.

scheidung des dem Praseodym mit so außerordentlicher Hartnäckigkeit anhaftenden Lanthans gelungen war. Herr Dr. G. EBERHARD



hatte die Güte mit einem kleineren Prismenspektrographen des Königl. astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam photographische Aufnahmen des Bogenspektrums herzustellen. Ich entnehme seinen Mitteilungen hierüber folgendes: Bei einer Stromstärke von 40 Amp. (110 Volt Spannung) wurde zunächst auf der Bogenkohle das Karbid des Praseodyms gebildet und dieses bei einer Stromstärke von etwa 20 Amp. verdampft. Als Vergleichungsspektrum wurde auf derselben Platte das Bogenspektrum von sehr reinem Lanthan aufgenommen. Letzteres bildete bereits bei einer Stromintensität von 12 Amp. auf der Kohle ein Karbid. Hierbei konnte die bereits von MUTHMANN¹ und neuerdings von AUER v. WELSBACH² gemachte Beobachtung bestätigt werden, daß kleine Mengen Lanthan im optischen Gebiete des Spektrums nicht sicher nachweisbar sind, während im violetten und besonders im ultravioletten Teile die Reaktion selbst bei Anwesenheit geringer Mengen sehr scharf ist. Die Originalnegative des untersuchten Praseodyms zeigen nun in diesem Gebiete die intensivsten Lanthanlinien deutlich, wenn auch sehr schwach. Die beigegebene Reproduktion³ stellt eine etwa dreifache Vergrößerung des Spektrogrammes dar. Allerdings zeigt sie bei weitem nicht alle Details, die die Originalplatte aufweist, da bei der Vergrößerung und Reproduktion viele Feinheiten verloren gehen. Immerhin ist die Anwesenheit von Lanthan bei einem Vergleiche des mittleren Praseodymspektrums mit dem oben und unten befindlichen Lanthanspektrum deutlich zu erkennen. Es zeigt sich

¹ *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 450.

² *Sitzungsber. Akad. Wien.* 112 (1903), Abt. II a.

³ Die Reproduktion ist ein Negativ, die Linien erscheinen also schwarz.

dies z. B. besonders deutlich bei Betrachtung folgender markanter Lanthanlinien:¹ 3791, 3795, 3949 AE, die sich unzweideutig im Praseodymspektrum wiederfinden.² Um nun einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der annähernden Menge des noch vorhandenen Lanthans zu gewinnen, wurden auch Spektrogramme von Praseodym-Lanthanmischungen bekannter Zusammensetzung hergestellt.³ Bei einem Zusatz von 1% La_2O_3 erschien das Bild des Spektrums völlig unverändert, während bei einem Zusatze von 1% La_2O_3 eine deutliche Intensitätszunahme der Lanthanlinien wahrgenommen wurde. Man kann hieraus schließen, falls diese Methode überhaupt brauchbare Resultate liefert, daß jedenfalls der Betrag an Lanthan in dem zur Untersuchung vorliegenden Praseodymsuperoxyd 1% nicht erreicht, aber wahrscheinlich, wie ein Vergleich der Intensitäten ergibt, 0.5% nicht übersteigen dürfte.

Alle diese Versuche im Zusammenhange zeigen, daß das fast reine Praseodymoxyd, gewonnen durch Glühen des Oxalats nach den Resultaten vieler voneinander nicht mehr als 0.1% abweichender Bestimmungen fast genau 3% aktiven Sauerstoff enthält. Dem entspricht die Zusammensetzung Pr_6O_{11} , welche 3.14% Sauerstoff verlangt. Wenn man das Atomgewicht 140.5 ($O=16$) zugrunde legt. Diese von dem internationalen Atomgewichtsausschusse akzeptierte Zahl stützt sich offenbar auf die Bestimmungen von v. SCHEELE⁴ und von JONES⁵, die $\text{Pr} = 140.4$ und 140.45 fanden. Für $\text{Pr} = 140.94$ der von BRAUNER⁶ angenommenen Zahl berechnet sich theoretisch für die Formel Pr_6O_{11} ein Gehalt von 3.13% aktiven Sauerstoffs. Diese Formel entspricht noch genauer der Zusammensetzung des Oxyds als die von BRAUNER bevorzugte Formel Pr_5O_9 , die einen Gehalt von 2.83% Sauerstoff verlangt; jedenfalls aber ist die von

¹ Volle Sicherheit über Koinzidenz der Linien beider Erden ist natürlich nur durch eine genau Ausmessung mittels des Mikroskops zu erlangen. Die Originalaufnahmen erlauben die Wellenlängen bis auf 0.05 AE. genau zu bestimmen. Natürlich finden sich in beiden Spektren eine ganze Reihe koinzidierender Kohlelinien.

² Die Wellenlängen für die Lanthanlinien wurden den Tabellen von EXNER und HASCHKE entnommen.

³ Die Oxyde wurden zusammen gelöst und mit Oxalsäure und Ammoniak wieder ausgefällt.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 310; Derselbe „Om Praseodym och några af dess Föreningar. Upsala 1900.

⁵ *Am. Chem. Journ.* **20** 345.

⁶ *Proc. Chem. Soc.* **14** (1898), Nr. 41; ebendas. **17** (1901), Nr. 49.

AUER VON WELSBACH¹ und von JONES aufgestellte Formel Pr_4O_7 , der ein Gehalt von nur 2.37% Sauerstoff entspricht, zu verwerfen. Mit v. SCHEELES Resultaten, welcher für das aus dem Oxalat gewonnene Superoxyd die Zusammensetzung PrO_2 mit 4.65% aktivem Sauerstoff findet, lassen sich die hier wiedergegebenen Versuche nicht vereinbaren.

BRAUNER (l. c.) hat nun in einer vorläufigen Mitteilung angegeben, man könne das vollständig oxydierte Superoxyd PrO_2 einzig und allein durch Schmelzen des Nitrats mit Kaliumnitrat bei 400° erhalten. Daraus würde hervorgehen, daß die Bildung des Oxyds zur Erreichung des höchsten Oxydationszustandes bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen muß. Der Versuch wurde von mir in folgender Weise angestellt: Es wurden 4 g Praseodymsuperoxyd, der Zusammensetzung Pr_6O_{11} entsprechend, in Salpetersäure gelöst und die Lösung unter Zusatz von 5 g reinem Kaliumnitrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der syrupöse Rückstand wurde dann noch heiß in ein Gläschen aus Jenaer Glas eingegossen und dieses in einem kleinen von J. KOPPEL konstruierten elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Die Lötstelle des zur Temperaturmessung benutzten Thermoelementes tauchte durch ein umgebendes Glasrohr geschützt direkt in die Masse ein. Beim Erhitzen wurde zunächst Wasser und Salpetersäure abgegeben. Bei 250° wurde die Schmelze dünnflüssig. Die Zersetzung begann zwischen 350° und 360° und schritt bei 400° langsam fort. Die Temperatur wurde zunächst längere Zeit durch geeignete Widerstandsregulierung konstant gehalten. Hierbei wurde die Schmelze, wahrscheinlich infolge der Bildung eines schwerer schmelzbaren basischen Nitrats, wieder dickflüssig. Die Temperatur wurde nun erhöht, worauf bei 440 die Abscheidung von schwarzem Superoxyd begann. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 440—450° schien die Reaktion beendet zu sein. Es zeigte sich aber beim Auslaufen der erkalteten Schmelze mit Wasser, daß dem Oxyde noch Partikel von unzersetztem basischem Nitrat beigemischt waren. Dieselben konnten jedoch durch vorsichtiges Abschlämmen fast vollständig entfernt werden.² Das so gewonnene Superoxyd war als Pulver rein schwarz, in kompakteren

¹ *Monatsh. f. Chem.* 6 (1885), 477; *Sitzungsber. Akad. Wien.* 92 II (1885), 317.

² Bei einem zweiten Versuche wurde eine bedeutend größere Menge Salpeter verwandt (12 g auf 4 g Oxyd). Die Zersetzung verlief unter diesen Umständen gleichmäßiger und ganz vollständig.

Stücken blauschwarz gefärbt. Die jodometrische Analyse dieses Produktes ergab tatsächlich fast genau den für die Formel PrO_2 berechneten Sauerstoffgehalt:

0.3581 g Substanz machten 0.02766 g Jod frei, entsprechend 0.01745 g aktivem Sauerstoff = 4.53%.

Berechnet für PrO_2 :

4.65%

Gefunden:

4.53%, O.

Dieser Versuch bestätigt die Angabe von BRAUNER durchaus. Die Verhältnisse liegen also hier ganz ähnlich wie bei den Oxyden des Mangans. Bei höherer Temperatur ist das intermediäre Oxyd Pr_6O_{11} stabil, welches, wenn es einmal gebildet ist, auch bei niedrigerer Temperatur keinen Sauerstoff mehr aufnimmt. Scheidet man das Oxyd dagegen bei niedriger Temperatur (400—450°) aus dem Nitrat ab, so erreicht es seinen höchsten Oxydationszustand PrO_2 . Ähnlich erhält man durch Glühen von Manganoxiden oder Salzen des Mangans stets das Oxydoxydul Mn_3O_4 , während MnO_2 auf anderem Wege aber stets nur bei niedriger Temperatur gewonnen werden kann. Analog sind auch die Stabilitätsverhältnisse bei den Uranoxiden UO_3 und U_3O_8 .

Früher wurde nun von R. J. MEYER und Koss¹ die Beobachtung gemacht, daß ein aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenes Praseodymsuperoxyd mit 2.9% aktivem Sauerstoff, wenn es nach Zumischung der Oxyde des Cers und des Neodyms von neuem geglüht wurde, Sauerstoff aufnahm und sich dann in seiner Zusammensetzung dem Oxyd PrO_2 näherte. Dieses merkwürdige Ergebnis liefs sich nur aus einem aktivierenden Einflusse des beigemengten Cers erklären;² es wurden diese Versuche mit dem wie oben angegeben gereinigten Praseodymsuperoxyd Pr_6O_{11} in der Weise wieder aufgenommen, daß aus ihm Lösungen von bekanntem Gehalt hergestellt und diese mit einer titrierten Cerlösung versetzt wurden. Aus der gemischten Lösung wurde dann das Oxalat gefällt und verglüht; das so erhaltene Cer-Praseodymoxyd enthielt jedoch in diesem Falle nicht mehr als den aus den Komponenten berechneten

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3743.

² Die erste Beobachtung über den aktivierenden Einfluß des Cers auf Didymoxyd rührt übrigens, wie hier nachträglich bemerkt werden möge, von BRAUNER her. Siehe *Monatsh. f. Chem.* 3 (1882), 1. Diese Tatsache war uns früher entgangen und hat daher zu meinem Bedauern in der Arbeit von R. J. MEYER und Koss keine Erwähnung gefunden.

Sauerstoffgehalt. Vorläufig läßt sich nicht sagen, wie dieser Widerspruch erklärt werden kann. Möglicherweise war bei den früheren Versuchen die Gegenwart des Neodyms auf die Aktivierung von Einfluß. Weitere Versuche werden zur Aufklärung dieser Verhältnisse dienen.

Als sich die vorliegende Untersuchung ihrem experimentellen Abschlusse näherte, erschien eine sehr bemerkenswerte Abhandlung von BASKERVILLE und TURRENTINE¹ über eine neue Methode zur Reindarstellung des Praseodyms. Nach seinen Angaben gelingt es, stark lanthanhaltiges Praseodym durch Kochen der zitronensauren Lösung des Hydroxyds in einer Operation in chemisch reinem Zustande abzuscheiden. Diese Beobachtung widerspricht allen Erfahrungen, die bisher bei der analytischen Behandlung der seltenen Erden gemacht worden sind, sie ist um so erstaunlicher im Hinblick auf die außerordentliche Hartnäckigkeit, mit der gerade das Lanthan dem Praseodym anzuhaften pflegt. Ich habe daher versucht, sowohl reines Praseodym als auch ein Gemisch desselben mit 5% Lanthan nach dem von BASKERVILLE angegebenen Verfahren zu behandeln. Diese Versuche scheiterten aber bereits in ihren Anfängen. Nach BASKERVILLE soll das mit Ammoniak aus der Lösung der Nitrate gefällte ammoniakfreie Hydroxyd in einer stark konzentrierten Zitronensäurelösung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung gelöst und dann das neutrale Citrat des Praseodyms durch Kochen aus dieser Lösung abgeschieden werden. Es gelang mir jedoch selbst bei lange fortgesetztem automatischem Rühren unter Kühlung nicht, erheblichere Mengen des Hydroxyds in Lösung zu bringen, wohl aber glückte dies bei starkem Erhitzen; auf diese Weise entstanden jedoch weit übersättigte Lösungen, die dann plötzlich, wenn eine gewisse Menge Hydroxyd zugesetzt war, erstarrten. Die Versuche wurden danach nicht weiter verfolgt; sie zeigen aber jedenfalls, daß die Angaben von BASKERVILLE nicht exakt genug sind, um eine Nachprüfung oder Anwendung der neuen Methode zu gestatten.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß bei den außerordentlich vielen Operationen, die im Verlaufe dieser Untersuchung mit mehr oder weniger reinen Praseodympräparaten vorgenommen wurden, niemals eine Andeutung dafür gefunden wurde, daß das Praseodym

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 46.

in mehrere Komponenten zerlegbar sein könnte. Für die Einheitlichkeit dieses Stoffes sprechen sowohl die neueren Untersuchungen von v. SCHEELE¹ als auch ganz besonders die Erfahrungen, die AUER VON WELSBACH² jüngst noch bei der Fraktionierung ungeheurer größer Quantitäten von Didym-Lanthan-Material gemacht hat. Auch die konstante Zusammensetzung der Oxyde, wie sie sich in dieser Untersuchung gezeigt hat, spricht für die Homogenität des Stoffes, den wir heute Praseodym nennen. Dem gegenüber können die Versuche von R. BOEHM³ nicht als beweisend für die Zerlegbarkeit des Praseodyms ins Gewicht fallen, da es ihm bisher nicht gelungen ist, die vermeintlichen Komponenten zu isolieren; vielmehr stützt sich seine Auffassung einzig und allein auf die beobachteten Änderungen des spektroskopischen Bildes in den mittels der Chromatmethode erhaltenen Fraktionen. Wie trügerische Resultate aber eine unkritische Verwertung spektralanalytischer Beobachtungen zu liefern vermag, das zeigt gerade die Geschichte der seltenen Erden zur Genüge. Es sei hier nur an die bekannte Tatsache erinnert, daß die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden einer reinen Erde bei Gegenwart von Beimengungen, auch solcher, die im optischen Gebiete keine selektive Lichtabsorption zeigen, sich häufig in unkontrollierbarer Weise ändern, eine Erscheinung, die wohl einer systematischen Untersuchung, an der es uns bisher noch fehlt, wert wäre. Wenn hiermit auch nicht die Möglichkeit bestritten werden soll, daß die Versuche von BOEHM bei weiterer Fortführung und Ausgestaltung zu einem positiven Resultate in seinem Sinne führen mögen, so kann die Siegesgewißheit, mit der dieser Autor die Spaltbarkeit des Praseodyms als bewiesen proklamiert, jedenfalls als nicht berechtigt gelten.

Zusammenfassung der Resultate.

I. Es wurden folgende Alkalidoppelkarbonate dargestellt und analysiert:

Kaliumsalze:	Ammoniumsalze:	Natriumsalze:
a) $K_2La_2(CO_3)_4 \cdot 12H_2O$;	$(NH_4)_2La_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$;	$Na_6La_4(CO_3)_9 \cdot 20H_2O$
b) $K_2Ce_2(CO_3)_4 \cdot 12H_2O$;	$(NH_4)_2Ce_2(CO_3)_4 \cdot 6H_2O$;	$Na_6Ce_4(CO_3)_9 \cdot 24H_2O$
c) $K_2Pr_2(CO_3)_4 \cdot 12H_2O$;	$(NH_4)_2Pr_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$;	$Na_6Pr_4(CO_3)_9 \cdot 22H_2O$
d) $K_2Nd_2(CO_3)_4 \cdot 12H_2O$;	$(NH_4)_2Nd_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$;	$Na_6Nd_4(CO_3)_9 \cdot 22H_2O$.

¹ l. c.

² *Wien. Akad. Ber.* 112, II a, (1903).

³ „Die Zerlegbarkeit des Praseodyms und Darstellung seltener Erden mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode“, Halle a/S., 1901.

Hierbei ist zu bemerken, daß die angegebenen Formeln bei den Natriumsalzen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht ganz sicher gestellt werden konnten.

II. Während die Ammonium- und die Natriumsalze in den Lösungen der entsprechenden Alkalikarbonate sehr schwer löslich sind, lösen sich die Kaliumsalze in konzentrierter Kaliumkarbonatlösung leicht; doch ist der Grad ihrer Löslichkeit bei den vier untersuchten Erden ein sehr verschiedener. Verdünnt man die konzentrierten Lösungen mit Wasser, so fallen die Doppelkarbonate in folgender Reihenfolge aus: Lanthan, Praseodym, Cer, Neodym.

III. Auf Grund dieses Verhaltens konnte ein Rohlanthan nach drei Fällungen als Kaliumdoppelkarbonat fast vollständig von Cer und Didym befreit werden. Hierbei konnte zugleich eine weitgehende Spaltung des Didyms beobachtet werden.

IV. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren wurde festgestellt, daß Cer, wenn es in geringen Mengen anderer Erden beigemischt ist, mittels der Reaktion von LECOQ DE BOISBANDRAU oder der von HARTLEY nicht sicher nachweisbar ist. Dagegen lassen sich selbst Spuren von Cer durch die von JOB entdeckte Peroxydation (Gelbfärbung) in Alkalikarbonatlösungen nachweisen. Dieser Nachweis erhält besonders dann einen hohen Grad von Empfindlichkeit, wenn man die Hauptmenge der begleitenden Erden vorher durch Wasser ausfällt.

V. a) Ein mit geringen Mengen Cer, Neodym und Lanthan verunreinigtes Praseodymoxyd konnte mittels der Kaliumkarbonatmethode nach drei Fällungen von Cer und Neodym vollständig befreit werden. Lanthan konnte durch systematisches Umkristallisieren des Praseodymoxalats aus Salpetersäure bis zu einem sehr geringen Betrage entfernt werden, wie photographische Aufnahmen des Bogenspektrums zeigen. —

b) Das durch Glühen des Oxalats gewonnene Praseodymsuperoxyd hat stets die konstante Zusammensetzung $\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$; die von AUER VON WELSBACH und von JONES angenommene Formel $\text{Pr}_4\text{O}_7 = 2\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ ist zu verwerfen. Das höhere Oxyd PrO_2 erhält man, wie bereits BRAUNER angegeben hat, durch Zersetzung des Nitrats in einer Kaliumnitratschmelze bei Temperaturen zwischen 400 und 450°. —

c) Das reine Praseodymoxydoxydul Pr_6O_{11} konnte durch Beimischung von Cerdioxyd nicht zu PrO_2 oxydiert werden.

d) Die Abscheidung reinen Praseodyms aus einer Lösung von Zitronensäure nach den Angaben von BASKERVILLE und TURRENTINE gelang nicht.

e) Andeutungen für die Möglichkeit einer Spaltbarkeit des Praseodyms wurden nicht gefunden.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1904.

Zur Darstellung kolloidaler Metalle.

Von

N. CASTORO.

Bekanntlich werden bisher auf chemischem Wege die Hydrosole von Gold¹, Platin², Palladium, Rhodium, Iridium, Silber³, Quecksilber, Kupfer, Wismut⁴ und Selen⁵ dargestellt. Die kolloidalen Metallösungen der Platingruppe werden durch Reduktion mit verschiedenen Kohlenstoffverbindungen nämlich: Oxalsäure⁶, Glyzerin⁷, Hydroxylamin⁸, Alkohol, Acetaldehyd, Formaldehyd besonders mit großem Erfolg, Hydrazinhydrat, mehrwertige Phenole, höherwertige Phenole, Phenolsäuren und Phenolaldehyde u. s. w. gewonnen, während andere Metalle durch Reduktion gewisser Salze in starker Verdünnung in den kolloidalen Zustand übergehen. Abweichend ist die vor kurzem von PAAL⁹ zur Darstellung von kolloidalen Gold, Platin, Palladium und Iridium angewendete Methode; er erhielt diese durch Einwirkung von Natriumamalgam sowie auch durch Einleiten

¹ ZSIGMONDY, R., Über wässrige Lösungen metallischen Goldes; *Liebigs Ann.* **301** (1898), 29—54. — GUTBIER, A., *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 448—50. — HENRICH, FERD., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1904), 609—16. — GARBOWSKI, LUDWIK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1215—20.

² LOEW, O., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 289. — SCHMIDT, A. W., *Zeitschr. phys. Chem.* **31** (1899), 264 Fußnote. — PAAL, C. und AMBERGER, CONRAD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 124—39.

³ CAREY LEA, *Am. Journ. Sc.* [3] **37**, 476; **38**, 47. — SCHNEIDER, E. A., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 1281—84. — KÜSPERT, FRANZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2815.

⁴ LOTTERMOSER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **56** (1897), 241—47; **57** (1898), 484, 59 (1899), 489; **68** (1903), 357—68).

⁵ GUTBIER, A., *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 106—7.

⁶ KNAFFL, Über anorganische Kolloide von A. LOTTERMOSER, S. 27.

⁷ MÜLLER, MAX, *Journ. prakt. Chem.* [2] **30**, 252.

⁸ CLEMENS WINKLER konnte durch Reduktion mit schwefliger Säure rote Goldlösungen erhalten.

⁹ l. c.

gasförmigen Wasserstoffs bei Gegenwart von lysalbinsaurem Natrium und Natronlauge.

G. BREDIG¹ zeigte in einer klassischen Arbeit, daß man auf elektrischem Wege kolloidale Metalle darstellen kann, und wies auch auf die Ähnlichkeit, welche solche Metalle im Verhalten mit Enzymen zeigen hin.

Nach der BREDIGSchen Methode konnte BILLITZER unter modifizierten Bedingungen in jüngster Zeit kolloidale Metallösungen von Quecksilber², Blei, Kupfer, Nickel, Eisen und Zink erhalten. In der Absicht, die fermentative Wirkung der Hydrosole edler Metalle einem Studium zu unterwerfen, versuchte ich, solche Hydrosole darzustellen. Als ich die Vorschrift von ZSIGMONDY las, kam mir der Gedanke, daß es vielleicht möglich sein würde, mit Hilfe von Akroläin als Reduktionsmittel die Hydrosole des Goldes und anderer Metalle glatt darzustellen. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist mir dies in der Tat gelungen; ich vermochte sogar nach diesem Verfahren die Hydrosole des Osmiums und des Rutheniums zu erhalten, deren Darstellung bisher weder auf chemischem noch auf elektrischem Wege gelungen war.

Herstellung von Goldsol.

Das Sol des Goldes wird durch Zusatz von ganz wenig Akroläin zu einer heißen und ganz schwach alkalisch gemachten Goldchloridlösung erhalten, die man in verschiedener Verdünnung anwenden kann. Die Reduktion findet unter Bildung des Goldsoles statt, und das flüssige Sol tritt mit verschiedener Färbung auf, je nach dem Verdünnungsgrad der Lösung und je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Diese kolloidalen Goldlösungen zeigen himmelblaue (*bléu marine*), amethystfarbene, violette, rosa und purpurrote Farbe.

Am besten erhält man das flüssig purpurrote Sol auf folgende Weise:

¹/₂ Liter einer wässrigen Goldchloridlösung, die im Liter 1 g Goldchlorwasserstoffsäure enthält, wird zum Sieden gebracht, mit einigen Tropfen Kaliumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen von der Flamme entfernt und mit

¹ Anorganische Fermente. Darstellung koloidaller Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1929.

2 cm Akrolëin¹ unter Umrühren versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter Auftreten einer prächtig hellroten Farbe, die immer tiefer bis purpurrot wird. Diese Farbe ist sehr beständig und wird sogar bei weiterem Kochen von 15—20 Minuten nicht verändert, die Lösung setzt dabei keinen Niederschlag ab, jedoch erscheint sie dabei immer undurchsichtiger. — In Röhrchen von zirka 2 mm Durchmesser ist diese Flüssigkeit im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig, und im auffallenden Lichte undurchsichtig und fluoreszierend.

Arbeitet man mit sehr stark verdünnten Lösungen, wie sie ZSIGMONDY angewendet hat, so tritt häufig violette Färbung ein; sie geht manchmal in rot über, wenn man noch ein wenig Kaliumkarbonat und Akrolëin zusetzt und dann wiederholt aufkocht. Man erhält aber auch bei sehr starker Verdünnung sofort hochrote Lösungen, wenn man in folgender Weise arbeitet:

60 ccm einer Lösung von 1 g Goldchloridwasserstoffsäure im Liter werden mit 240 ccm. Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kaliumkarbonatlösung versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme, setzt $\frac{1}{2}$ ccm Akrolëin zu, und läßt wieder 2—3 Minuten kochen. Die Reaktion tritt sofort ein, indem die Flüssigkeit anfangs blau-violett und nach einigen Sekunden sich rubinrot färbt.

Ich erwähne noch, daß ich für meine Versuche reines destilliertes Wasser und Gefäße von Jenaer Glas verwendet habe, die vorher mit kochendem Wasser behandelt worden waren. Befolgt man nicht die gegebene Vorschrift, so ist man nicht sicher, gute Resultate zu erhalten.

So tritt z. B. in saurer Lösung die Reaktion fast nie ein; in neutralen Lösungen erhält man nur violette Farben.

In ganz verdünnten neutralen Lösungen ist es mir gelungen, einen Goldspiegel zu erhalten.

50 ccm einer Lösung von 1 g AuCl_4H im Liter werden auf 300 ccm gebracht und mit drei Tropfen einer Kaliumkarbonatlösung genau neutralisiert. Die Lösung läßt man zunächst 5—10 Minuten lang kochen. Nach Entfernung der Flamme wird die ganz heiße Flüssigkeit mit 5—10 ccm einer Lösung von 1 Teil Akrolëin in 9 Teilen 60%igen Alkohol versetzt. Auch bei lebhaftem Umrühren tritt keine Reaktion ein, nach längerem Kochen färbt sich die

¹ Die von KAHLEBAUM bezogene Akrolëinlösung enthält 33 % Akrolëin.

Flüssigkeit blauviolett, während ein sehr schön gelbglänzender Goldspiegel am Boden des Gefäßes sich bildet.

Statt roter Lösungen habe ich violette von kolloidalem Gold erhalten, wenn die Lösung erst nach dem Zusatz von Akrolëin alkalisch gemacht wird.

Die so erhaltenen Lösungen stimmen im Aussehen und Verhalten vollkommen mit denjenigen von FARADAY,¹ ZSIGMONDY und BREDIG überein. Ihre kolloidale Natur wurde durch Dialyse im Pergamentschlauch, durch Elektrolyse und Verhalten gegen Quecksilber bewiesen.

Versuche mit Allylkohol.

Bemerkenswert ist, daß dieser Alkohol in saurer Lösung Goldchloridwasserstoff unter Bildung schön hellroter Goldlösungen zu reduzieren vermag, während, wie oben gezeigt, durch Akrolëin in saurer Lösung keine Reduktion erreicht werden konnte. ZSIGMONDY, BREDIG, HENRICH, GARBOWSKI und PAAL haben die besten Resultate in alkalischer Lösung erhalten. Die Bedingungen, unter welchen ich gearbeitet habe, sind die folgenden:

25 ccm einer Goldchloridlösung, die 1 g Goldchloridwasserstoff enthält, werden auf 100 ccm verdünnt. Man läßt diese Lösung kochen, entfernt dann die Flamme, setzt hierauf 1 ccm Allylkohol² zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Nach einigen Sekunden beginnt die Flüssigkeit sich schwach violett zu färben und wird schließlich rubinrot. Die erhaltene Lösung zeigte nach der Dialyse eine rein rubinrote Farbe und entsprach in ihren Eigenschaften den Angaben von ZSIGMONDY und BREDIG.

Verhalten der konzentrierten Goldlösungen.

Derartige konzentrierte Lösungen von Goldsol setzen während der mindestens zehn Tage dauernden Dialyse keinen Goldniederschlag ab. Wenn man die Flüssigkeit aber aus dem Pergamentschlauch entfernt, so erscheint wohl das Pergamentpapier an verschiedenen Stellen als mit schwarzen Punkten bedeckt. Ob diese schwarzen Punkte von derselben Beschaffenheit sind, wie die schwarzen Ringe, welche ZSIGMONDY bei seinen Dialysatorversuchen fand, vermag ich zurzeit nicht zu entscheiden, da sich infolge der Geringfügigkeit

¹ *Phil. Trans.* 1857, 145. — *Pogg. Ann.* 101 (1857), 313.

² Ich verwendete ein von KAHLBAUM bezogenes Präparat von reinem Allylkohol.

der abgesetzten schwarzen Punkte ihr Verhalten gegen Quecksilber nicht nachweisen liefs.

Diese dialysierte Lösung erscheint nach 3—4 Wochen nicht mehr gleichmäfsig tiefrot, indem sie zwei scharf abgegrenzte Schichten zeigt. Die obere Schicht ist vollkommen gleichmäfsig schwach hellrot, während die untere tief dunkelrot erscheint, ganz gleich wie bei den ZSIGMONDYSchen Lösungen. Allmählich setzt sich ein amorpher Niederschlag (festes Hydrosol) ab, der in Wasser löslich ist (flüssiges Hydrosol).

Herstellung von Platinsol.

Die Darstellung des Hydrosols des Platin habe ich in der gleichen Weise wie die des Goldsols ausführen können.

500 ccm einer Lösung von 1 g Platinchlorid im Liter werden durch Zusatz einiger Tropfen von Kaliumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemacht und dann zum Sieden gebracht. Nach der Entfernung der Flamme wird die kochende Platinchloridlösung mit 2—4 ccm Akrolëin (33% Lösung) versetzt. Nach einigen Sekunden beginnt die schwach gelbliche Flüssigkeit sich zu entfärben, später wird sie braun und schliesslich schwarz. Auch nach längerem Aufkochen setzt diese tiefschwarze Lösung kein metallisches Platin ab. Sie ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig.

Das erhaltene Hydrosol filtriert man durch dickes Filtrierpapier, wobei das letztere sich schwarz färbt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag geht beim Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder in Lösung. Eine solche konzentrierte Lösung von kolloidalem Platin wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und dann der Dialyse im Pergamentschlauch unterworfen. In dem Schlauch findet sich kein Niederschlag von metallischem Platin; man bemerkt nur auf dem Pergamentpapier einige schwarze Punkte ähnlich wie bei der Dialyse der Goldlösungen. Mit der Zeit setzt eine solche konzentrierte Lösung von Platinhydrosol wenig Hydrogel allmählich ab. Das Platinsol scheint in jedem Falle besser haltbar zu sein. Es verhält sich ganz ähnlich wie das des Goldes.

Behufs Darstellung einer verdünnteren Platinlösung setzt man zu 50—60 ccm der oben angegebenen Platinchloridlösung 100—150 ccm Wasser und reduziert mit Akrolëin wie angegeben. —

Herstellung der Hydrosole von Palladium, Osmium und Ruthenium.

Mit Hilfe des Akrolëins als Reduktionsmittel habe ich die Hydrosole des Palladiums, des Osmiums und des Rutheniums darstellen können. Die zwei letzteren Sole waren bisher, meines Wissens, weder auf chemischem noch auf elektrischem Wege dargestellt worden. Seine katalytischen Eigenschaften sind besonders interessant wie die des Platinsols. Über die Darstellung dieser Hydrosole und über ihre Eigenschaften werde ich später berichten, da meine Versuche noch nicht abgeschlossen sind.

Schließlich erwähne ich noch, daß ich Versuche über die Darstellung der Hydrosole anderer Metalle mit Hilfe von Akrolëin oder anderer Glieder der gleichen Reihe mir vorbehalten möchte.

*Zürich, Agrikultur-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums,
Juni 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1904.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers.¹

Von

W. BONSDORFF.

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Während über die komplexen Ammoniaksalze schon viele Untersuchungen vorliegen, sind die freien Metallammoniakhydroxyde bis in die letzte Zeit ganz im Hintergrund geblieben, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die meisten Metallammoniakhydroxyde nur in Lösung existieren und außerdem immer einen kleineren oder größeren Überschufs von NH_3 brauchen, wodurch die Untersuchungen sehr erschwert werden.

Es schien deshalb sehr lohnend zu sein, mit den zu Gebote stehenden physikalisch-chemischen Hilfsmitteln die Metallammoniakhydroxyde näher zu studieren. Meine Absicht war zuerst nur die komplexen Kupriammonikhydroxyde zu untersuchen, aber weil es sich zeigte, daß es mit unseren Hilfsmitteln sehr schwer war, quantitative Resultate zu bekommen, habe ich, um Vergleich-Material zu erhalten, auch die Lösungen von Nickel-, Kadmium-, Zink- und Silberhydroxyden in Ammoniak untersucht.

Als ich diese Arbeit über die genannten komplexen NH_3 -Hydroxyde im Frühling 1902 begann, war, wie gesagt, sehr wenig über sie bekannt. Von Kupferammoniaklösungen lag eine Untersuchung von DAWSON und MC CRAE² vor. Diese Forscher haben gezeigt, daß beim Auflösen von CuO in NH_3 anscheinend $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3$ sich in Lösung bildet. Bei ihren Untersuchungen war der Ver-

¹ Auszug aus einer akademischen Abhandlung zur Erlangung des Doktorgrades der Universität Helsingfors.

² *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 1239.

teilungssatz von NERNST zugrunde gelegt. Wird nämlich Chloroform mit NH_3 -Lösung geschüttelt, so verteilt sich das undissoziierte NH_3 in einem konstanten Verhältnis zwischen beiden Lösungsmitteln. Wenn nun durch Komplexbildung ein Teil von dem NH_3 gebunden wird, ändert sich die Verteilung, und die GröÙe dieser Änderung gibt den Grad der Komplexbildung.

Auch liegen zwei kurze Abhandlungen von BOUZAT¹ vor, in welchen er die Neutralisationswärme des Kupferoxydammoniaks mit einigen Säuren untersucht und bemerkt, daÙ die entwickelten Wärmemengen einen konstanten Überschuß gegen die Neutralisationswärme sowohl von Kupferhydroxyd — Säure, wie von NH_3 — Säure zeigen. Der Verfasser hat auch die Verbindungswärme von Kupferoxydammoniak untersucht und als Mittel gefunden: CuO gefällt + 28NH_3 gel. (14 l) = $\text{CuO} \cdot 28\text{NH}_3$ gel. + 4.2 Cal. BOUZAT zieht aus den Versuchen den Schluß, daÙ Kupferoxydammoniak eine starke komplexe Base ist. Doch ist diese Schlußfolgerung auf Grund der Verbindungswärme eine sehr zweifelhafte.

Über Nickel- und Kadmiumhydroxyd ist aus der älteren Literatur² nur zu entnehmen, daÙ sie unter Bildung von komplexen NH_3 -Hydroxyden sich in NH_3 lösen. Von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ glaubte man früher, daÙ es beim Lösen in NH_3 ein Zinkat bildet. Obwohl diese ältere Ansicht, seitdem HANTZSCH³ gezeigt hatte, daÙ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kaum imstande ist auch mit starken Basen wie NaOH ein Zinkat zu bilden, bei den physikalischen Chemikern sicherlich nicht viel Anklang fand, waren doch keine direkten Versuche vorhanden, welche das wirkliche Verhalten solcher Lösungen aufklären konnten.

Von Silberoxyd hat man schon lange gewußt, daÙ es mit NH_3 eine feste Verbindung, das sogenannte Knallsilber, bildet. Doch waren über die Lösungen von Ag_2O in NH_3 bei Beginn meiner Arbeit keine direkten Messungen vorhanden. Meine Absicht war auch die Silberammoniakhydroxyde auÙer durch Leitfähigkeits- auch mittelst Potential- und Löslichkeitsmessungen zu studieren. Doch sind unterdessen schon zwei Arbeiten eine von WHITNEY und MELCHER⁴ und die andere von EULER⁵ erschienen, in welchen gezeigt wird, daÙ die komplexen Kationen hier ähnlich wie bei Silber-

¹ *Compt. rend.* **134**, 1216. 1310.

² Vergl. DAMMER, Handbuch der Chemie.

³ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 298.

⁴ *Journ. Am. Chem. Soc.* **25** (1903), 69; *Chem. Centrbl.* 1903 I, 620.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1854.

ammoniaksalzen konstituiert sind, also dafs jedes Atom Silber zwei Molekeln NH_3 bindet.

Während der zwei Jahre, welche seit Beginn dieser Arbeit verflossen, sind jedoch auch einige andere Arbeiten über die komplexen Metallammoniakhydroxyde in der Literatur erschienen. Die hierüber vorliegenden Untersuchungen sollen später zur Besprechung kommen.

I. Darstellung der Lösungen.

Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Wie in der Literatur angegeben ist, kann man diesen Körper auf sehr verschiedenem Wege darstellen. Je nach der Darstellungsweise bekommt man entweder kolloidales oder kristallinisches Kupferhydroxyd.¹

Das kolloidale Kupferhydroxyd oder Hydrogel enthält in frischem Zustande eine grofse Menge Wasser, nicht chemisch gebunden, sondern als Absorptions- und Imbibitionswasser.² Es ist sehr schwer dasselbe rein zu erhalten, weil es wie alle kolloidalen Substanzen ein grofses Absorptionsvermögen besitzt und infolge dessen immer hartnäckig Alkali zurückhält und leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiert. Ausserdem mufs man sehr vorsichtig sein, dafs es bei vielem Waschen sich nicht in Oxyd verwandelt. Das blaue kolloidale Kupferhydroxyd erleidet nämlich auch unter Wasser sehr leicht Veränderungen, verliert allmählich sein Wasser, bis zuletzt ein braunes Oxyd, welches nach SCHAFFNER und ROSE³ der Formel $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, resultiert.

Die kristallinen und amorphen Kupferhydroxyde, welche sich von den Hydrogelen dadurch unterscheiden, dafs sie ein chemisches Hydrat von der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellen, sind verhältnismäfsig beständig. Man kann sie, wie mehrere Forscher gezeigt haben, frei von Alkali und Kohlensäure ohne Schwierigkeit erhalten.

Das Kupferhydroxyd zu unserem Zwecke wurde aus einer lauwarmen, verdünnten Kupferammoniumsulfat- oder -nitratlösung⁴ durch Füllen mit einer ungefähr äquivalenten Menge reiner, verdünnter Natriumhydratlösung unter Kohlensäure-Abschluß erhalten.

¹ *Ann. Chem. u. Pharm.* 51 (1844), 179; *Arch. Pharm.* [2] 89, 35; *Z. anorg. Chem.* 2 (1892), 195; *Compt. rend.* 34 (1852), 573; 53 (1861), 209; *Arch. Pharm.* 89 (1857), 35.

² *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 466.

³ *Journ. soc. chim.* 37 (1882), 197.

⁴ Alle Präparate sind von KAHLBAUM bezogen.

Das zur Anwendung kommende Natriumhydroxyd war aus mit Natrium dargestelltem, festem Natriumhydroxyd bereitet. Weil auch in diesem Präparate Karbonat enthalten ist, wurde davon erst eine gesättigte Lösung bereitet, die klare von Karbonat freie Schicht abgezogen und mit kohlensäurefreiem Wasser verdünnt. In der so bereiteten Natriumhydroxydlösung waren nur Spuren von Karbonat nachweisbar.

Aus einer Kupferammoniumsulfat-Lösung scheidet sich ein schöner, blauer, flockiger Niederschlag ab, welcher mit der Zeit immer körniger wird. Aus Kupferammoniumnitrat-Lösung bekommt man einen kristallinen Niederschlag. Kupferhydroxyd, das auf eine dieser beiden Arten erhalten ist, ist leicht zu waschen. Zu diesem Zwecke wurde der Niederschlag in geschlossenen Flaschen mit lauwarmem kohlensäurefreiem Wasser so lange dekantiert, bis das Waschwasser eine neutrale Reaktion gab. Wenn dann die Leitfähigkeit des Waschwassers zu einem konstanten Minimalwert gesunken war, wurde die Substanz als rein angesehen.

Das auf diese Weise erhaltene Kupferhydroxyd wurde dann in vorher durch Destillation über Kalk gereinigtem Ammoniak von einem bekannten Titer gelöst, und zwar in feuchtem Zustande, weil bekanntlich die meisten Metallhydroxyde, wenn sie getrocknet werden, sich weniger lösen.

Obwohl es sich zeigte, daß in einer solchen Lösung weder Kohlensäure noch Schwefel- resp. Salpetersäure nachzuweisen war, wurde zur Kontrolle noch reines Kupferoxyd in Ammoniak gelöst und die Leitfähigkeit einer solchen Lösung mit der Leitfähigkeit einer entsprechenden aus Kupferhydroxyd und Ammoniak bereiteten Lösung verglichen. Wie später gezeigt wird, geben die beiden Lösungen dieselben Werte, was wohl zeigt, daß sie als identisch zu betrachten sind.

Wenn das feuchte Kupferhydroxyd in Ammoniak von verschiedenen Konzentrationen gelöst wurde, zeigte sich bald, daß in einer solchen Lösung die NH_3 -Konzentration erheblich größer als die Kupferkonzentration war. Für die Messungen war es jedoch wichtig, auch Lösungen zu bekommen, welche in bezug auf Kupfer so konzentriert wie möglich waren.

Um das überschüssige Ammoniak von einer solchen Lösung zu entfernen, wurden verschiedene Methoden geprüft. Erstens wurde durch die Lösung reiner Wasserstoff durchgeleitet und das entweichende NH_3 in Schwefelsäure gesammelt. Aber es zeigte sich

doch, daß es sehr zeitraubend war, auf diese Weise das überschüssige NH_3 wegzutreiben. Nicht bessere Resultate bekam man, wenn kohlensäurefreie Luft durch die Lösung geleitet wurde. Auch habe ich versucht die ammoniakalische Lösung mit Chloroform auszuschütteln. Der Verteilungskoeffizient des NH_3 zwischen Chloroform und Wasser ist jedoch zu klein, um diese Methode mit Vorteil anwenden zu können.

Die dritte Methode, das Behandeln der Lösungen in Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure, erwies sich als die zweckmäßigste. Die Kupferammoniaklösungen wurden in einen großen Exsikkator gebracht und der Exsikkator zum Vakuum abgesaugt. Die Wirkung ist sehr intensiv. Von einer Lösung, in welcher die ursprüngliche NH_3 -Konzentration 12 normal war, sind schon nach ungefähr 24 Stunden die ersten Spuren von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welches eine kristallinische Struktur zeigt, abgeschieden. Die Ammoniakkonzentration ist dann ungefähr auf ein Drittel der ursprünglichen Konzentration gefallen.

Die NH_3 -Konzentration einer solchen Lösung ist direkt durch Titration mit Schwefelsäure, Nitrophenol als Indikator, zu bestimmen. Nur ist zu bemerken, daß die Lösung erst zu verdünnen ist, um den Farbumschlag besser konstatieren zu können. Zur Kontrolle wurden die Lösungen auch mit Aluminiumspänen geschüttelt, wobei metallisches Kupfer ausfällt, und die farblos gewordene Lösung titriert. Auf beide Weisen bekam man übereinstimmende Werte.

Die Kupferkonzentrationsbestimmung der Lösungen wurde elektrolytisch nach den Angaben von LUCKOW¹ ausgeführt. In die Lösung wurde Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion zugesetzt und bei einem Überschufs von Salpetersäure gewöhnlich über Nacht mit einer Stromstärke von 0.3 Amp. elektrolysiert. Das Kupfer scheidet sich sehr schön auf der netzförmigen Platinkatode aus. Immer wurden von einer Lösung zwei Analysen, welche auf Zehntel mmg miteinander übereinstimmten, gemacht.

Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Nickelhydroxyd wurde erst als voluminöser, apfelgrüner Niederschlag aus einer verdünnten Nickelsulfatlösung durch Fällen mit reiner Natronlauge gewonnen. Es zeigte sich jedoch bald, daß es unmöglich war, einen sulfatfreien Niederschlag so zu bekommen. Ganz reines Nickelhydroxyd kann man erhalten, wenn zu einer

¹ Zeitschr. analyt. Chem. 19 (1880), 1.

verdünnten Nickelnitratlösung¹ ein kleiner Überschufs von Natronlauge zugesetzt wird. Um den Niederschlag schneller waschen zu können, geschah das Füllen in lauwarmer Lösung, wobei der entstandene Niederschlag nicht so voluminös ist, wie der in der Kälte erhaltene. Der Niederschlag wurde erst mit reinem, dann mit NH_3 -haltigem und zuletzt mit warmem, kohlensäurefreiem Wasser in zugeschlossenen Flaschen dekantiert. Wenn das Waschwasser dann eine konstante Minimalleitfähigkeit erhalten hatte, wurde der Niederschlag in ähnlicher Weise wie Kupferhydroxyd in NH_3 gelöst. Die Lösung gab keine Reaktion weder auf Salpeter- noch auf Kohlensäure.

Noch schneller konnte ich ein ganz reines Nickelhydroxyd aus lauwarmer Nickelammoniumnitrat-Lösung mittels Natronlauge bekommen.

Die in bezug auf Nickel konzentriertesten Lösungen wurden auch hier durch Evakuieren einer NH_3 -reicheren Nickelhydroxyd-Lösung über Schwefelsäure gewonnen.

In den den Lösungen, in denen die NH_3 -Konzentration unbekannt war, wurde direkt auf NH_3 mit Nitrophenol als Indikator titriert.

Die Nickelkonzentration wurde elektrolytisch in einer ammoniakalischen, Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung, gewöhnlich über Nacht bei einer Stromstärke von 0.5 bis 1 Amp. nach den Angaben von NEUMANN² bestimmt. Die elektrolytische Nickelbestimmung gab sehr genaue Werte.

Kadmiumhydroxyd $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Kadmiumhydroxyd wurde aus einer verdünnten, lauwarmen Kadmiumnitrat-Lösung mit einer berechneten Menge reiner Natronlauge ausgefällt.³ Der Niederschlag wurde in ähnlicher Weise wie beim Kupfer unter Kohlensäure-Abschluss so lange dekantiert bis weder der Niederschlag noch das Waschwasser eine Nitratreaktion mehr gab. Wenn das Waschwasser eine konstante Minimaleitfähigkeit zeigte, wurde das Hydroxyd, wie früher in feuchtem Zustande, in Ammoniak gelöst. In den so erhaltenen NH_3 -haltigen Lösungen konnte keine Kohlensäure nachgewiesen werden.

¹ Vergl. TEICHMANN, *Ann. Chem. u. Pharm.* 156 (1870), 17.

² Die Elektrolyse der Metalle; vergl. *Zeitschr. analyt. Chem.* 3 (1864), 334; 19 (1880), 320.

³ Vergl. *Ann. Chem. u. Pharm.* 51 (1844), 168.

Die in bezug auf Kadmium konzentriertesten Lösungen wurden wieder durch Evakuieren der NH_3 -reicheren Lösungen über konzentrierte Schwefelsäure erhalten.

Das Kadmium wurde als Oxyd bestimmt. Eine abpipetierte Menge der Flüssigkeit wurde zum Trocknen eingedampft, nach Ansäuern mit Salpetersäure geglüht und als Oxyd gewogen. Die Analysen stimmten sehr gut miteinander überein. Auch versuchte ich Kadmium elektrolytisch zu bestimmen, aber es gelang mir nicht auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu bekommen.

Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Das Zinkhydroxyd wurde für unsere Zwecke erst in ähnlicher Weise wie bei HANTZSCH¹ aus verdünnter Zinksulfatlösung mit reiner Natronlauge in der Kälte gefällt. Es scheidet sich ein amorpher, ziemlich schwer waschbarer Niederschlag ab, welcher unter Kohlensäure-Abschluss mit kohlensäurefreiem Wasser, wie bei den anderen Hydroxyden, dekantiert wurde, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab und bis die Leitfähigkeit des Waschwassers zu einem Minimum gesunken war.

Zur Kontrolle wurde Zinkhydroxyd auch aus einer verdünnten Sulfatlösung durch Fällen mit Baryt bereitet. Zu einer bekannten einige Tropfen Phenolphthalein enthaltenden Zinksulfatlösung wurde solange verdünnter Baryt zugesetzt, bis die erste Rosafärbung zu bemerken war. Weil die Operation in der Wärme vorgenommen wurde, setzte sich der Niederschlag, welcher außer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auch BaSO_4 enthielt, ziemlich leicht zu Boden. Die Fällung wurde noch mit warmem, kohlensäurefreiem Wasser in zugeschlossenen Flaschen dekantiert, bis das Waschwasser eine konstante Leitfähigkeit gab.

Die auf beide Weisen dargestellten Zinkhydroxyde wurden in feuchtem Zustande in ähnlicher Weise wie die anderen Hydroxyde in NH_3 gelöst.

Der Zinkgehalt der Lösungen wurde als ZnO bestimmt. Eine gewisse Menge wurde abpipetiert, zum Trocknen eingedampft und nach Ansäuern mit Salpetersäure geglüht. Immer wurden zwei Analysen gemacht, welche sehr gut miteinander übereinstimmten.

Wie auch HANTZSCH¹ und KURILOFF² gezeigt haben, dürfte es

¹ *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 298.

² *Chem. Centrbl.* 1901 II, 1222.

ziemlich schwer sein, von Sulfat ganz reines Zinkhydroxyd darzustellen. HANTZSCH und KURILOFF geben an, daß, wenn das Hydroxyd durch eine berechnete Menge Alkali aus Zinksulfatlösung gewonnen wird, der Niederschlag auch nach völligem Auswaschen bis zum Ausbleiben der Barytprobe im Filtrat noch eine erhebliche Menge Säure als basisches Sulfat zurückhält.

Später ist eine Arbeit von EULER¹ erschienen, in welcher er behauptet, daß von Zinknitratlösung mittels Natronlauge ganz reines Zinkhydroxyd zu bekommen sei. Ich habe deshalb noch einmal das Zinkhydroxyd von Zinknitratlösung mit einer berechneten Menge Natronlauge bereitet, in feuchtem Zustande in Ammoniak gelöst und mit der so erhaltenen Lösung die Messungen wiederholt.

Silberoxyd Ag_2O .

Ag_2O wurde durch Fällern aus einer verdünnten AgNO_3 -Lösung mit Natronlauge erhalten. Wie bekannt, ist es sehr leicht zu waschen. Um Silberkarbonat in der ammoniakalischen Lösung zu vermeiden, wurde eine gesättigte Lösung von Ag_2O in NH_3 bereitet. Weil nämlich Silberkarbonat viel unlöslicher als Silberoxyd in Ammoniak ist, kann bei einem Überschuß des letzteren das erste nicht mehr in der Lösung vorhanden sein. Die klare Lösung wurde abpipetiert und zu Messungen gebraucht.

Die Ag-Konzentration der Lösung wurde durch Titration mit HCl bestimmt.

II. Potentialmessungen.

Um nun erst die Komplextypen bei den Metallammoniakhydroxyden zu bestimmen wurden Konzentrationsketten der ammoniakalischen Lösungen von Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkhydroxyden untersucht, nach der Methode, die BODLÄNDER² bei der Untersuchung der Silberammoniaksalz-Lösungen eingeführt hat.

Die Potentialmessungen wurden nach dem üblichen Kompensationsverfahren von POGGENDORFF und DU BOIS-REYMOND³ gemacht.

Die Versuchsanordnung war die übliche. Als Nullinstrument diente ein nach OSTWALDS³ Angaben dargestelltes LIPPMANNSches

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3400.

² Festschrift zur Feier von RICH. DEDEKIND, Braunschweig 1901, S. 153; *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 597; s. auch *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 197.

³ OSTWALD und LUTHER, *Physiko-chemische Messungen*.

Kapillarelektrometer mit vertikaler Kapillare. Die Stellung der Quecksilberoberfläche wurde mit einem Mikroskop beobachtet. Hinter dem Kapillarelektrometer war eine Lampe mit kleiner Flamme angebracht. Durch Anwendung eines genauen FRANKESchen Kompensationsapparates konnte man sehr gut Millivolt direkt ablesen und zehntel Millivolt schätzen. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, welcher mit einem Normal-Westonelement geächtet wurde.

Die Potentiale wurden gegen eine Normalelektrode HgHgCl in $n\text{-KCl}$ -Lösung gemessen.

Die Versuche wurden in einem Thermostaten bei 25°C . ausgeführt.

Versuche mit Konzentrationsketten von Kupfer- und Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Als Elektroden bei diesen Versuchen wurden sowohl Platinelektroden, welche elektrolytisch mit einem Kupfer- resp. Nickelüberzug belegt waren, als auch elektrolytisch überzogene Kupfer- resp. Nickelelektroden angewendet. Auch wurde versucht, die so dargestellten Elektroden zu amalgamieren. Es zeigte sich jedoch bald, daß es unmöglich war, konstante und reproduzierbare Potentiale zu bekommen. Abgesehen davon, daß man mit zwei ähnlich gefertigten Elektroden ganz abweichende Werte erhielt, konnte man auch mit derselben Elektrode in einer bestimmten Lösung keine konstanten Werte bekommen. Meistens zeigte sich, daß die Potentiale kontinuierlich mit der Zeit abnahmen.

Diese Inkonstanz der Potentiale beruht beim Kupferammoniakhydroxyd jedenfalls darauf, daß Kupriammoniakhydroxyd sich zu Kuproammoniakhydroxyd reduziert, die Lösung also mit der Elektrode nicht im Gleichgewicht steht. Beim Nickel löst sich wahrscheinlich die Elektrode in überschüssigem Ammoniak, so daß die ursprüngliche Ionen-Konzentration der Lösung verändert wird. Damit stimmt überein, daß man schon viel konstantere Potentiale erhält, wenn ammoniakalische Nickelhydroxydlösungen von einer relativ großen Metallkonzentration gemessen werden. Wie wir später sehen werden, ist es jedoch unmöglich, eine Nickelsammoniaklösung darzustellen, in welcher nicht ein großer Überschuss von Ammoniak vorhanden wäre. Außerdem ist es auch für unsere Untersuchungen nötig bei konstanter Metallkonzentration die Ammoniakmengen variieren zu lassen, also mindestens in einigen Lösungen einen relativ großen Überschuss von NH_3 zu brauchen.

Versuche mit Konzentrationsketten von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Bei den Messungen wurden mit einem elektrolytisch dargestellten Kadmiumüberzug versehene Platinelektroden angewendet. Man erhält sehr schöne konstante Elektroden, wenn nur darauf geachtet wird, daß die Elektroden mit schwachem Strom elektroplattiert werden. Konstante Elektroden bekommt man auch, wenn die so dargestellten amalgamiert werden. Die amalgamierten Elektroden geben ein höheres Potential als die unamalgamierten. Bei unseren Messungen, bei denen es sich um relative Potentialunterschiede handelt, war es natürlich nur wichtig immer gleich dargestellte Elektroden anzuwenden. Um eine Oxydation der Elektroden zu vermeiden, wurden sie vor jeder Messung eine Zeitlang mit Kadmium elektrolytisch überzogen.

Die Messungen mit variierenden Ammoniak-Konzentrationen und konstanter Kadmium-Konzentration sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konzentrationsketten von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Kadmium- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Kad- miums äqn.*	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
1	25	0.0167	6.454	3.227	9.72	4.01	0.0470	4.24
2	25	0.00835	6.454	2	9.75	2.30	0.0780	4.21
3	25	0.0167	5	3.227	6.95	4.01	0.0298	4.24
4	25	0.0167	6.454	5	9.72	6.96	0.0172	4.02
5	25	0.0167	6.454	4	9.72	5.22	0.0330	4.15
6	25	0.0167	4	3.227	5.22	4.01	0.0140	4.09
7	25	0.0167	5	4	6.95	5.22	0.0158	4.31
8	25	0.00835	6.454	3	9.75	3.69	0.0525	4.22
9	25	0.00835	3	2	3.69	2.30	0.0265	4.34
10	25	0.0167	6.454	2	9.72	2.30	0.0740	4.06

* äqn. = äquivalentnormal.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Resultate sehr gut miteinander überein. Dem komplexen Kation kommt also die Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_n$ zu, wo n 4 mal so groß ist wie m .

Um den Wert von m zu bestimmen, wurden weitere Versuche mit konstantem NH_3 -Gehalt und variierendem Metallgehalt gemacht.

Obwohl man konstante Potentiale bekam, war bei der Berechnung der Messungen kein konstanter Wert für m zu erhalten. Die Potentialunterschiede zwischen zwei Lösungen mit demselben Ammoniak und variierendem Metallgehalt sind zu klein, um die erhaltenen Werte zur Berechnung von m sicher verwerten zu können. Manchmal bekam ich Werte, aus welchen m sich zu 1 berechnen läßt. Nach den Messungen ist es also nicht sicher, ob dem komplexen Kation die Formel $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ oder $\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_8$ u. s. w. zukommt. Es liegt jedoch kein Grund vor, anzunehmen, daß die Formel nicht $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ wäre.

Mittels Tensionsmessung von ammoniakalischen Kadmiurnitratlösungen hat KONOWALOFF¹ gefunden, daß jedes Atom Kadmium wahrscheinlich vier Molekeln Ammoniak zur Komplexbildung aufnimmt. DAWSON und McCRAE² sind wieder durch Bestimmungen von der Verteilung des NH_3 zwischen ammoniakalischen Kadmiunjodidlösungen und Chloroform zu einem ähnlichen Resultat gekommen. Auch läßt sich aus den von GAUS³ ausgeführten NH_3 -Partialdruckbestimmungen von ammoniakalischen Kadmiunsulfatlösungen für NH_3 ein Wert berechnen, welcher nahe 4 ist. Danach würde also das komplexe Kadmiuammoniakhydroxyd ähnlich, wie die davon sich ableitenden komplexen Kadmiuammoniaksalze gebaut sein.

Nachdem meine Messungen ausgeführt waren, ist eine Arbeit von EULER⁴ erschienen, in welcher er durch Untersuchungen der Konzentrationsketten nach der BODLÄNDERSchen Methode sowohl in Kadmiuammoniak-sulfat wie in dem freien Hydroxyd für das komplexe Kation die Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}$ findet.

Die von EULER erhaltenen Werte stimmen also überein mit den meinigen.

Überführungs- und Potentialuntersuchungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Zinkhydroxyd ist wie bekannt ein amphoterer Elektrolyt, welcher unter Salzbildung sowohl in Säuren als in Basen sich löst. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und von Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats hat HANTZSCH⁵ zeigen können, daß Zinkhydroxyd eine sehr schwache Säure ist, die auch bei einem

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31 (1819), 910; Chem. Centrbl. 1900 I, 646.

² Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1239.

³ Z. anorg. Chem. 25 (1900), 236; s. auch LOCKE.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 3400.

⁵ Z. anorg. Chem. 30 (1902), 289.

Überschuß von Alkali nur sehr geringe Mengen Zinkat bildet und wahrscheinlich vorwiegend kolloidal gelöst ist. Daß in einer Alkalilösung von Zinkhydroxyd nur geringe Mengen von Zinkat vorhanden sind, hat auch HERZ¹ durch Dialysatorversuche bewiesen.

Wenn also Zinkhydroxyd mit so starken Basen wie KOH und NaOH kaum ein Zinkat bildet, war zu erwarten, daß es auch nicht mehr imstande wäre, mit Ammoniak ein Zinkat zu bilden. Da, soviel mir bekannt, keine direkten Versuche darüber in der Literatur zu finden waren, habe ich einige Überführungsversuche mit Zinkammoniaklösungen ausgeführt.

Der Apparat dazu war ganz einfach, wie die nebenstehende Fig. 1 zeigt. Der eine Schenkel *a* wurde mit Zinkammoniaklösung bis zum Glashahn *c* gefüllt. Der andere Schenkel *b* samt der sehr weiten Durchbohrung des Hahns war mit einer Ammoniaklösung von entsprechendem Gehalt gefüllt. Wenn man sich überzeugt hatte, daß die Oberfläche in beiden Röhren genau auf demselben Niveau stand, wurde der Hahn *c* geöffnet und ein Strom mit 120 Volt durch die Lösung geschickt. War nun die in dem rechten Schenkel befindliche Elektrode Kathode, so zeigte es sich, wenn nach einigen Stunden der Glashahn zugeschlossen und der Strom unterbrochen wurde, daß hier eine beträchtliche Menge von Zink nachzuweisen war. Um sicher zu sein, daß keine Diffusion in der Richtung der Kathode während des Versuches stattgefunden hatte, wurde noch ein zweiter Versuch gemacht, bei dem die Flüssigkeitsoberfläche in dem rechten Schenkel absichtlich etwas höher als in dem linken war. Das Resultat war dasselbe.

Der Gegenversuch, bei dem der Strom in entgegengesetzter Richtung geschickt wurde, zeigte, daß nach der Anode keine Spur Zink gewandert war. Nachdem nun bewiesen war, daß ein Zinkat in meßbarer Menge nicht vorliegt, wurden die Potentialmessungen ausgeführt.

Bei den Zinkammoniakmessungen war es sehr schwer, konstante Elektroden zu bekommen. Es wurde versucht Platinelektroden in gewöhnlicher Weise elektrolytisch mit Zink zu überziehen, aber die so gewonnenen Elektroden gaben keine konstanten Werte. Durch

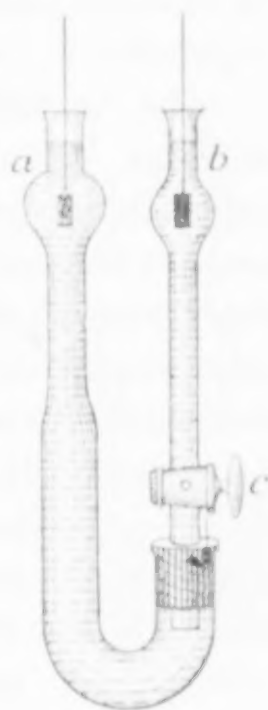


Fig. 1.

¹ *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 454.

schwaches Amalgamieren der Elektroden konnte ich ebenfalls keine konstanten Werte erhalten. Es gelang mir jedoch auf einem anderen Wege, brauchbare Elektroden darzustellen. Die Platinelektroden wurden in einer verdünnten, einen Tropfen reinen Quecksilbers enthaltenden Zinkcyankaliumlösung bei schwachem Strom mit Zink überzogen. Die Lösung wurde bei der Elektrolyse bis ungefähr 60° erwärmt. Wahrscheinlich wurde hier durch die kleine Löslichkeit des Quecksilbers eine schwache Amalgamierung der Elektroden herbeigeführt.

Die brauchbaren Elektroden waren also nur unter ganz bestimmten Verhältnissen zu erhalten. Besonders ist zu bemerken, daß nicht zu lange elektrolysiert werden darf. Doch konnte ich niemals mit zwei auf ganz ähnliche Weise dargestellten Elektroden dieselben Potentiale in ein und derselben Lösung bekommen, obwohl die beiden Elektroden für sich konstante und reproduzierbare Potentiale gaben. Es war deshalb nötig, die verschiedenen Lösungen mit ein und derselben Elektrode zu messen. Um zu kontrollieren, ob die Elektrode bei dem Versuche unverändert geblieben war, wurde die zuerst gemessene, schon eine Zeitlang konstant gebliebene Lösung wieder mit derselben Elektrode gemessen, wobei derselbe Wert herauskam.

Die auf diese Weise ausgeführten Potentialmessungen von Zinkhydroxydammoniaklösungen sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Konzentrationsketten von Zinkhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Zink- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Zinks äqn.	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
1	25	0.0330	4	2	5.20	2.26	0.0335	3.13
2	25	0.0330	6	2	8.78	2.26	0.0547	3.14
3	25	0.0330	6	4	8.78	5.20	0.0212	3.16
4	25	0.0165	4	2	5.24	2.29	0.0320	3.01
5	25	0.0165	6	2	8.81	2.29	0.0520	3.33
6	25	0.0165	6	4	8.81	5.24	0.0200	2.99
7	25	0.0648	4	2	5.12	2.19	0.0330	3.03
8	25	0.0648	6	4	8.69	5.12	0.0205	3.03
9	25	0.0648	4	2	8.69	2.19	0.0535	3.03

Wie man sieht, stimmen die aus den verschiedenen Messungen berechneten Werte ausgezeichnet miteinander überein. Nach diesen Messungen hat das komplexe Kation also die Formel $\text{Zn}_m(\text{NH}_3)_{3m}$.

Damit ist natürlich nicht entschieden, ob dem Kation die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ oder $\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6$ u. s. w. zukommt. Erst die Messungen mit konstantem Ammoniak- und wechselndem Zinkgehalt könnten hierüber Aufschluss geben. Leider haben wir jedoch, ebensowenig wie beim Kadmium, konstante Werte für m aus den beobachteten Potentialunterschieden bekommen, so daß die Frage auch hier noch offen bleibt. Es liegt jedoch kein Grund vor, anzunehmen, daß die Formel des Kations nicht $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ wäre.

In der bereits erwähnten Arbeit von KONOWALOFF¹ hat der Verfasser durch Untersuchungen über die Tension der ammoniakalischen Zinknitratlösungen gefunden, daß jedes Atom Zink wahrscheinlich vier Molekeln NH_3 zum komplexen Kation bindet. Dasselbe Resultat für ammoniakalische Zinksulfatlösungen haben auch die Untersuchungen von DAWSON und McCRAE¹ gegeben. Und aus Dampfdruckbestimmungen der ammoniakalischen Zinksulfatlösungen von GAUS¹ läßt sich für das pro Atom Zink gebundenen NH_3 ein Wert, welcher zwischen drei und vier ist, berechnen. Es war deshalb auffällig, daß, obwohl in den Zinkammoniaksalzen das komplexe Kation wahrscheinlich die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ hat, in dem freien Hydroxyd nur 3NH_3 an 1Zn gebunden sein sollten.

In der früher erwähnten Abhandlung von EULER¹ hat der Verfasser Konzentrationsketten von Zinkammoniumsulfat- resp. -hydroxyd

Tabelle 3.

Konzentrationsketten von Zinkhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Zink- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Zinks äqn.	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
10	25	0.05	3	1.5	3.53	1.59	0.0340	3.32
11	25	0.05	5	1.5	6.86	1.59	0.0550	2.93
12	25	0.25	2.5	1.5	2.94	1.63	0.0238	3.14
13	25	0.25	6	2.5	8.80	2.94	0.0446	3.18
14	25	0.25	6	1.5	8.80	1.63	0.0684	3.17

¹ l. c.

nach demselben Schema wie bei Kadmium hergestellt und gelangt zu dem Schluss, daß sowohl in Zinkammoniaksulfat als in Zinkammonihydroxyd das komplexe Kation die Formel $Zn_m(NH_3)_{4m}$ hat.

Ich habe deshalb meine Versuche mit neuen Lösungen und Elektroden ganz unabhängig von den früheren wiederholt, finde aber wieder für n/m denselben Wert wie früher, wie die vorstehende Tabelle 3 zeigt.

III. Leitfähigkeitsmessungen.

Um einen Aufschluß über den Dissoziationsgrad der komplexen Kupfer-, Nickel-, Kadmium-, Zink- und Silberammoniakbasen zu bekommen, wurden Leitfähigkeitsmessungen von den ammoniakalischen Hydroxydlösungen der genannten Metalle ausgeführt. Des Vergleiches wegen habe ich ähnliche Messungen auch von ammoniakalischen Baryumhydroxyd- und Kupfersulfatlösungen gemacht.

Die Leitfähigkeiten wurden nach der üblichen KOHLRAUSCHSchen Wechselstrom-Methode gemessen. Die zur Untersuchung kommenden Lösungen wurden in Stöpselflaschen gebracht und wenn die Flascheninhalte die Temperatur des Bades angenommen hatten, konnten die Messungen beginnen. So war es möglich, die Leitfähigkeitsmessungen rasch durchzuführen. Dies war auch sehr wichtig, weil trotz zugeschlossener Elektrodengefäße besonders die konzentrierteren Lösungen Kohlensäure aus der Luft anziehen konnten und von den stärkeren Ammoniaklösungen vielleicht während der Versuche etwas NH_3 entwich, was jedoch in Anbetracht der kleinen Leitfähigkeit des NH_3 nur einen sehr geringen Einfluß haben konnte. Jeder einzelne Leitfähigkeitswert ist ein Mittelwert dreier Messungen. Gewöhnlich habe ich erst eine Messung gemacht und dann, als die erforderlichen Widerstände bekannt waren, eine neue Portion der Lösung gemessen. Die Leitfähigkeit des kohlensäurefreien reinen Wassers betrug 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert wurde nicht von den beobachteten Leitfähigkeiten der Lösungen abgezogen.

Die Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Da ich zuerst mit Kupferammoniaklösungen gearbeitet habe, sollen die Leitfähigkeiten derselben hier an erster Stelle angegeben werden.

Um nun zu konstatieren, in welcher Richtung die Leitfähigkeiten der Lösungen gehen, wurde das Leitvermögen von Lösungen

sowohl mit konstantem NH_3 -, als mit konstantem Kupfergehalt ausgeführt.

In folgenden Tabellen sind die so erhaltenen Zahlen angegeben.

Leitfähigkeitsmessungen von Kupferoxyd resp. -hydroxyd in Ammoniak bei konstantem NH_3 -Gehalt.

Tabelle 4.

CuO äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{CuO} + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0445	8	7.6	38.4
0.0223	8	7.6	23.7
0.0148	8	7.6	18.5
0.0111	8	7.6	15.3
0.0056	8	7.6	11.1
0.0028	8	7.6	9.1

Tabelle 5.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0639	8	7.6	48.6
0.0312	8	7.6	30.3
0.0213	8	7.6	23.1
0.0160	8	7.6	19.0
0.0799	8	7.6	13.0
0.0040	8	7.6	10.1

Tabelle 6.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0400	4	10.8	40.8
0.0307	4	10.8	34.5
0.0154	4	10.8	23.2
0.0102	4	10.8	18.9
0.0077	4	10.8	16.7
0.0038	4	10.8	13.8
0.0019	4	10.8	12.3
			10*

Tabelle 7.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.1077	2.5	10.9	70.6
0.0776	2.5	10.9	56.9
0.0388	2.5	10.9	36.9
0.0194	2.5	10.9	24.9
0.0097	2.5	10.9	17.8
0.0049	2.5	10.9	14.5

Tabelle 8.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0299	5.2	9.7	32.9
0.0150	5.2	9.7	21.0
0.0075	5.2	9.7	15.5
0.0037	5.2	9.7	13.5
0.0019	5.2	9.7	11.2

Tabelle 9.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0410	6.7	8.4	38.5
0.0205	6.7	8.4	24.6
0.0137	6.7	8.4	19.4
0.0103	6.7	8.4	16.4
0.00513	6.7	8.4	12.8

Die Lösungen sind alle durch Lösen von Cu(OH)_2 in Ammoniak
bereitet, ausgenommen die in der Tabelle 4, welche zur Kontrolle
durch Lösen von CuO in NH_3 dargestellt wurden.

(S. Tabelle 10, S. 149.)

Um den Gang der Leitfähigkeiten ersichtlich zu machen, habe
ich auf Grund der erhaltenen Zahlen Kurven gezeichnet sowohl für
Lösungen mit konstantem NH_3 - wie für solche mit konstantem
Metall-Gehalt. Im ersten Falle (Fig. 2) sind die Metall-Konzen-

Tabelle 10.
Leitfähigkeiten von Kupferhydroxyd in Ammoniak bei
variablen Gehalt beider Komponenten.

NH ₃ norm.	Leitfähigkeiten 10 ⁴ · κ					
	Cu(OH) ₂ äqn. =	Cu(OH) ₂ äqn. =	Cu(OH) ₂ äqn. =	Cu(OH) ₂ äqn. =	Cu(OH) ₂ äqn. =	Cu(OH) ₂ äqn. =
	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
0.25	5.1	6.8	8.2	—	—	—
0.5	6.8	9.0	11.5	16.0	19.1	—
0.75	8.0	10.4	13.4	18.5	22.4	25.2 (NH ₃ = 0.7 n)
1	8.9	11.7	14.8	20.5	25.2	29.2
1.5	9.9	13.5	16.6	23.5	28.6	34.0
2	10.6	14.6	17.7	25.0	31.0	36.8
2.5	10.9	15.0	18.3	26.0	32.5	38.5
3	10.9	15.2	18.7	26.6	33.5	39.8
3.5	10.8	15.2	18.7	26.8	—	40.5
4	10.8	15.0	18.5	26.7	34.1	40.7
5	10.1	—	17.9	26.0	33.1	40.2
6	9.1	13.5	16.9	25.2	—	—
7	8.1	12.4	—	24.0	33.7	37.3
8	7.6	—	14.2	22.4	28.8	—
10	5.4	8.8	12.0	19.4	25.0	31.0

trationen, im zweiten (Fig 3) die NH₃-Konzentrationen als Abszissen aufgetragen.

Aus diesen Kurven ist sofort zu sehen, welchen bedeutenden Einfluß die Ammoniak-Konzentration auf die Leitfähigkeitswerte ausübt. Die Leitfähigkeitszahlen von Lösungen mit denselben Kupfer- und verschiedenen Ammoniakkonzentrationen sind nicht dieselben, vielmehr zeigt die Kurve 4 norm. NH₃ die größte Leitfähigkeit, während die Leitfähigkeitskurven für kleineren wie für größeren NH₃-Gehalt niedriger laufen.

Ein sehr klares Bild über den Gang der Leitfähigkeiten bei wachsendem NH₃-Gehalt gibt Fig. 3.

Betrachten wir nun zuerst die Leitfähigkeitskurve des reinen NH₃.

Wie schon KOHLRAUSCH¹ gefunden hat, steigt die Leitfähigkeit des Ammoniaks anfangs, bis die Lösung ungefähr 3 normal ist. Hier ist das Maximum erreicht, und mit zunehmendem NH₃-Gehalt sinkt die Leitfähigkeit allmählich. Die Abnahme der Leitfähigkeit scheint durch die Anreicherung der Lösung an Nichtelektrolyt und

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160

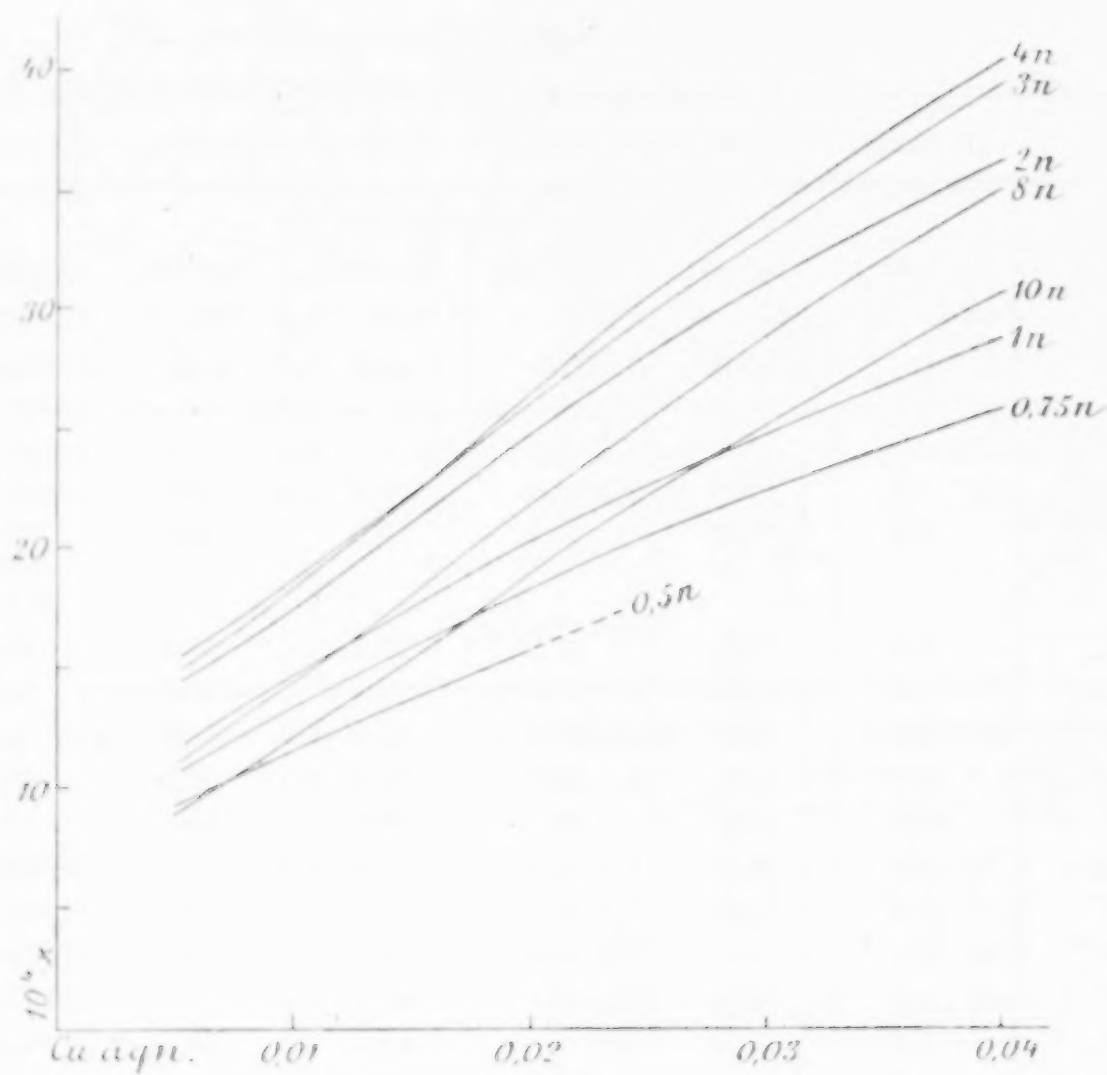


Fig. 2.

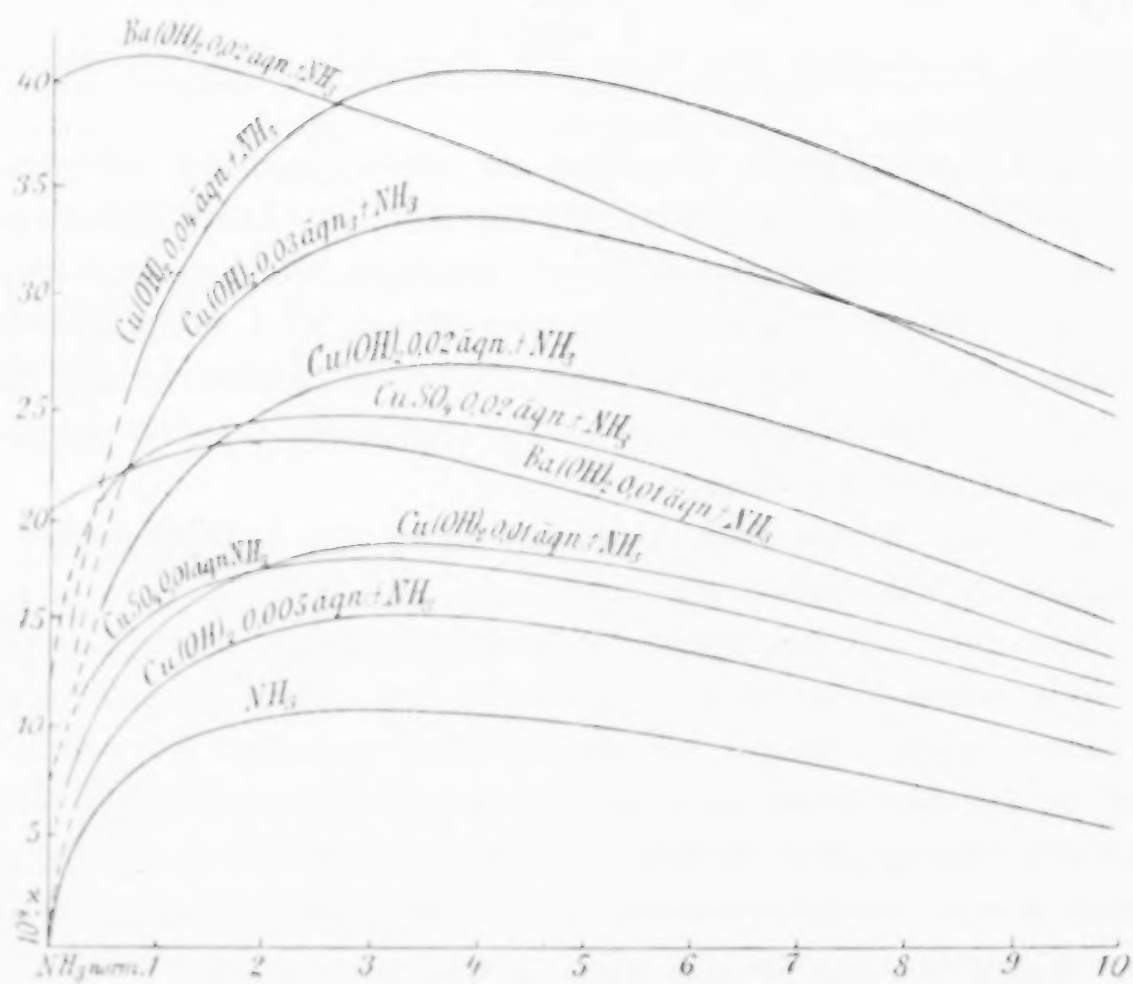


Fig. 3.

die daraus folgende Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bedingt zu sein. Der Punkt der maximalen Leitfähigkeit bei Ammoniak wäre also nach GOLDSCHMIDT¹ so zu erklären, daß bis dahin das begünstigende Moment der absoluten Zunahme der Ionen-Konzentration dem hemmenden Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit entgegenwirkt; von da ab aber mit weiterem Zurückgehen der Dissoziation das letztere überwiegt.

Wenn wir nun die Kupferammoniak-Kurven mit der Leitfähigkeitskurve von reinem NH_3 (Fig. 3) vergleichen, so bemerken wir, daß alle diese Kurven mit verschiedenen Kupferkonzentrationen ein Maximum der Leitfähigkeit zeigen, und zwar ist dieses Maximum ungefähr in demselben Punkte, wie bei reinem NH_3 . Doch ist leicht zu sehen, daß das Maximum der Leitfähigkeit, ein wenig nach rechts verschoben wird und zwar desto mehr, je größer die Kupferkonzentration ist.

Weil nun die Kupferammoniak-Kurven ähnlich wie die Kurve von reinem NH_3 verlaufen, besonders aber, da die Punkte der maximalen Leitfähigkeit ungefähr bei derselben NH_3 -Konzentration liegen, lag es nahe, anzunehmen, daß die Leitfähigkeitswerte in einem bestimmten Punkte sich aus den Leitfähigkeiten der beiden Komponenten, des Ammoniaks und des gebildeten komplexen Kupferammoniakhydroxyds addieren. Wenn es jedoch so wäre, müßte bei allen NH_3 -Konzentrationen derselbe Wert herauskommen, wenn man von den Leitfähigkeitswerten der Lösungen die des ungebundenen reinen NH_3 abzieht.

Das ist jedoch nicht der Fall, was auch ganz leicht zu erschen ist. Denn in der Lösung haben wir wenigstens zwei Komponenten, nämlich: Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak, welche aufeinander einen beträchtlichen Einfluß ausüben. Die in der Lösung befindlichen Basen enthalten alle ein gemeinsames Ion, nämlich das Hydroxylion. Sicher ist deshalb, daß die OH -Ionen der schwächeren Base durch die OH -Ionen der stärkeren Base zurückgedrängt werden und zwar umsomehr, in je größerer Konzentration die letztgenannte Base vorhanden ist. Wenn die stärkere Base in sehr kleinen Konzentrationen vorhanden ist, von denen sehr wenig OH -Ionen in der Lösung erzeugt werden, kann der umgekehrte Fall eintreten, so daß die kleine Menge der OH -Ionen der stärkeren Base durch die OH -Ionen der schwächeren Base zurückgedrängt wird. Das Zurück-

¹ *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

gehen der Hydroxylionen-Konzentration ist also die erste Störung, welche in erheblichem Maße die Lösung unseres Problems erschwert.

Aber außerdem wird, wie viele Verfasser, besonders ABBE, gezeigt haben, in einer Lösung irgend eines Elektrolyten die innere Reibung durch Zusatz von schlechten Elektrolyten erheblich vergrößert. Ebenso wird die Beweglichkeit der Ionen herabgesetzt, weshalb die Leitfähigkeitszahlen einer solchen Lösung keinen exakten Maßstab mehr für den wirklichen Dissoziationszustand der Lösung geben. Sicherlich wird auch deshalb die Leitfähigkeit der Kupferammoniak-Lösung durch die vom Ammoniak bedingte Vergrößerung der inneren Reibung herabgesetzt.

Die Leitfähigkeitszahlen, welche wir für eine Kupferhydroxyd-Lösung in Ammoniak bekommen, repräsentieren also in keinem Falle eine Summe der Leitfähigkeiten der reinen komplexen Kupferammoniakbasen und des reinen Ammoniaks. Sicher ist, daß die erhaltenen Zahlen immer kleiner sind, als die Summe aus den Leitfähigkeiten der reinen Komponenten. Ja, sie können sogar kleiner ausfallen, als die Leitfähigkeit der stärkeren Komponenten allein.

Es besteht also die Frage, ob wir die störenden Einflüsse irgendwie eliminieren und die wirkliche Leitfähigkeit der Kupferammoniakbase bestimmen können, wodurch die letztere definiert wäre. Mit den Hilfsmitteln, welche wir bisher besitzen, ist es wahrscheinlich unmöglich, diese Frage zu beantworten. Denn zu den zwei störenden Faktoren, welche wir eben erwähnt haben, kommt noch ein dritter hinzu, welcher die Sache noch komplizierter macht, indem die Leitfähigkeitsversuche andeuten, daß wir in der Lösung nicht allein zwei, sondern mehrere Komponenten vor uns haben.

Betrachten wir nämlich die Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kupfer- und zunehmendem Ammoniakgehalt (Fig. 3), so bemerken wir, daß sie bis 3—4 normal NH_3 erheblich wachsen. Man könnte vielleicht vermuten, daß diese Erhöhung durch die zunehmende Konzentration der Hydroxylionen des NH_3 bedingt wäre. So ist das Verhalten jedoch nicht zu erklären. Denn wenn wirklich dasselbe Kupferammoniakhydroxyd bei allen NH_3 -Konzentrationen in der Lösung vorhanden wäre, sollte man, wenn man von den Leitfähigkeitszahlen der Lösungen die des Ammoniaks abzieht, bei wachsendem NH_3 -Gehalt wegen der wachsenden Reibung abnehmende κ -Werte erwarten. Wenn wir dies aber tun und diese κ -Kurven

zeichnen, sieht man, daß sie bis zu einer Konzentration von 3 norm. NH_3 erheblich steigen.

Wir können deshalb den Verlauf der Kurven kaum anders erklären als dadurch, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen eine resp. mehrere Kupferammoniakbasen in der Lösung vorhanden sind, welche schwächer sind, als die bei größeren NH_3 -Konzentrationen vorherrschende Kupferammoniakbase.

Folgen wir nämlich unseren Kurven weiter, so bemerken wir, daß sie von 3—4 norm. NH_3 ab immer sinken. Um das zu erklären, brauchen wir mehrere Kupferammoniakhydroxyde bei den größeren NH_3 -Konzentrationen nicht anzunehmen. Denn wenn auch nur zwei Hydroxyde nämlich ein Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak hier vorhanden sind, ist der Verlauf der Kurven ganz normal. Bei so großen NH_3 -Konzentrationen wird durch die Vergrößerung der inneren Reibung die Leitfähigkeit kontinuierlich vermindert. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß bei größerem NH_3 -Überschuß zum größten Teil nur eine und zwar eine stärkere Kupferammoniakbase vorhanden ist.

Es ist auch anzunehmen, daß die bei den größeren NH_3 -Konzentrationen vorherrschende Kupferammoniakbase mehr NH_3 in dem komplexen Kation, als die bei kleineren NH_3 -Konzentrationen existierenden schwächeren Basen enthält. Nach dem Massenwirkungsgesetz scheint es nämlich notwendig, daß bei großem Überschuß von NH_3 eine NH_3 -reichere aus einer NH_3 -ärmeren Base gebildet wird. Daß die NH_3 -reichere Base stärker ist, steht auch mit anderen Erfahrungen¹ im Einklang.

Ich hatte gehofft, der Lösung des Problems mit Hilfe der ARRHENIUSSchen Theorie der isohydrischen Lösungen² näher zu kommen. Wenn wir nämlich zwei oder mehrere Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion in solchem Verhältnis in Wasser gelöst haben, daß die Konzentrationen des gemeinsamen Ions bei allen gelösten Elektrolyten dieselben sind, ist die Leitfähigkeit des Gemisches, wenn keine anderen Beeinflussungen vorhanden sind, ebensoviele, wie die Summe aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten.

Wenn wir also in unseren Lösungen nur zwei Basen hätten, nämlich ein bestimmtes Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak,

¹ Vergl. F. AUERBACH, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 353. Der Verfasser hat bewiesen, daß die Polyborsäure bedeutend stärker als die Borsäure ist.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 284

so sollten wir, vorausgesetzt, daß wir genügend kleine Kupferkonzentrationen nehmen, bei einem gewissen NH_3 -Gehalt zu isohydrischen Punkten kommen, also zu einem Punkt, wo die OH -Ionenkonzentration der Kupferammoniakbase ebensogroß wäre wie die OH -Ionenkonzentration des NH_3 . Aber in diesem Falle sollten, wenn wir die Form der NH_3 -Leitfähigkeitskurve in Betracht ziehen, nicht allein ein, sondern zwei solche Punkte und zwar auf beiden Seiten des Maximums der NH_3 -Leitfähigkeit vorhanden sein. Diese isohydrischen Punkte würden nicht die Summe der Leitfähigkeiten der beiden reinen Komponenten ausmachen, weil infolge der durch NH_3 bedingten inneren Reibung die Leitfähigkeit herabgesetzt wird, weshalb auch der Punkt bei größerer NH_3 -Konzentration nicht auf derselben Höhe wie bei niedrigerer NH_3 -Konzentration sein würde.

Beim Eintreten solcher Punkte könnte man mit ziemlicher Sicherheit den Dissoziationsgrad der Kupferammoniakbase bestimmen. Denn die wegen der inneren Reibung bedingte Leitfähigkeitserniedrigung pro Mol NH_3 dürfte annähernd dieselbe, wie bei anderen Elektrolyten und somit eliminierbar sein.

Solche isohydrischen Punkte haben wir jedoch nicht gefunden, was auch erklärlich ist, wenn mehrere Hydroxyde vorhanden sind; denn in diesem Falle wäre es schwer, sich gerade einen solchen Punkt zu denken, wo die Hydroxylionen-Konzentrationen der vorhandenen Basen dieselben wären. Außerdem würde man auf diese Weise nur die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Basen ermitteln können.

Leitfähigkeitsversuche mit $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$.

Um nun mindestens einen qualitativen Aufschluß über die Größenordnung der beiden störenden Einflüsse auf die Leitfähigkeit der Mischung zu bekommen, habe ich die Leitfähigkeiten von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$, wo die einzelnen Komponenteleitfähigkeiten bekannt sind, untersucht.

Wie wir später sehen werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß NH_3 in geringem Grade mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ein Komplexhydroxyd bildet.¹ Dieses Verhalten kann jedoch nur einen unbedeutenden Einfluß auf den Gang der Leitfähigkeiten ausüben.

Die erhaltenen Leitfähigkeitszahlen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sowie die des Gemisches $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ sind in folgenden Tabellen angegeben.

¹ Vergl. GAUS, l. c.

Leitfähigkeitsmessungen von Ba(OH)_2 und von
 $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$.

Tabelle 11.

Ba(OH)_2 äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH)_2 $10^4 \cdot x$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot x$
0.1108	199.8	3.4	10.9	168.0
0.0554	105.4	3.4	10.9	90.6
0.0277	55.0	3.4	10.9	49.3
0.01385	28.2	3.4	10.9	28.6
0.00693	14.3	3.4	10.9	18.8
0.00346	7.2	3.4	10.9	14.9
0.00138	3.6	3.4	10.9	12.3

Tabelle 12.

Ba(OH)_2 äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH)_2 $10^4 \cdot x$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot x$
0.0277	55.0	5.2	9.6	44.1
0.01385	28.2	5.2	9.6	25.3

Tabelle 13.

Ba(OH)_2 äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH)_2 $10^4 \cdot x$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot x$
0.0554	105.40	6.7	8.4	74.9
0.01385	28.20	6.7	8.4	23.4
0.00346	7.20	6.7	8.4	11.3
0.00069	1.60	6.7	8.4	10.0

Tabelle 14.

Ba(OH)_2 äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH)_2 $10^4 \cdot x$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot x$
0.0554	105.4	8	7.6	67.9
0.01385	28.2	8	7.6	20.1
0.00346	7.2	8	7.6	9.6
0.00069	1.6	8	7.6	7.5

Tabelle 15.

Ba(OH)_2 äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH)_2 $10^4 \cdot x$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot x$
0.0554	105.4	13.4	3.1	55.5
0.01385	28.2	13.4	3.1	14.2
0.00346	7.2	13.4	3.1	4.5
0.00069	1.6	13.4	3.1	3.4

Wenn wir die von mir erhaltenen, mit den aus den KOHLRAUSCHSchen Tabellen¹ berechneten und interpolierten Leitfähigkeiten des reinen Ba(OH)_2 vergleichen, ist zu bemerken, daß, trotzdem wir möglichst Kohlensäure zu vermeiden versuchten, die unseren ungefähr 4% kleiner sind. Weil jedoch die Leitfähigkeiten sowohl von reinem Ba(OH)_2 als von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ mit demselben Fehler behaftet sind, so dürfte die Vergleichbarkeit der Leitfähigkeiten beide Lösungen nicht darunter leiden.

Wir haben wieder die Leitfähigkeitskurven gezeichnet, wobei die Ba(OH)_2 -Konzentrationen als Abszissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten dienen. (Fig. 4.)

Beim Vergleich der Leitfähigkeitskurven der Mischung $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ mit der Leitfähigkeitskurve von reinem Ba(OH)_2 , ist zu bemerken, daß trotz der Eigenleitfähigkeit des NH_3 , die Leitfähigkeit des Gemisches sehr bald kleiner wird als die des Ba(OH)_2 allein. Und je größer der NH_3 -Gehalt ist, bei um so kleineren Ba(OH)_2 -Konzentrationen sinkt die Leitfähigkeit des Gemisches auf den Leitfähigkeitswert des reinen Ba(OH)_2 , um dann kontinuierlich weiter abzunehmen.

Wie bei den Kupferammoniaklösungen, machen sich auch hier wieder dieselben beiden Einflüsse zur Verminderung der Leitfähigkeit des Gemisches von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ geltend, nämlich das Zurückdrängen der OH-Ionen und die durch NH_3 vergrößerte innere Reibung der Lösung.

Aus den Kurven ist zu sehen, daß zur Leitfähigkeitserniedrigung der Gemische die Vergrößerung der inneren Reibung einen viel größeren Einfluß, als das Zurückgehen der OH-Ionen ausübt. Der erste Einfluß überwiegt bald ganz den zweiten. Das ist auch natür-

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

lich, wenn wir bedenken, daß NH_3 eine sehr schwache Base ist. Da dagegen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eine sehr starke ist, erzeugt sie schon in kleineren Konzentrationen die Menge OH -Ionen, welche zur vollständigen Zurückdrängung der OH -Ionen des NH_3 nötig sind. Bei

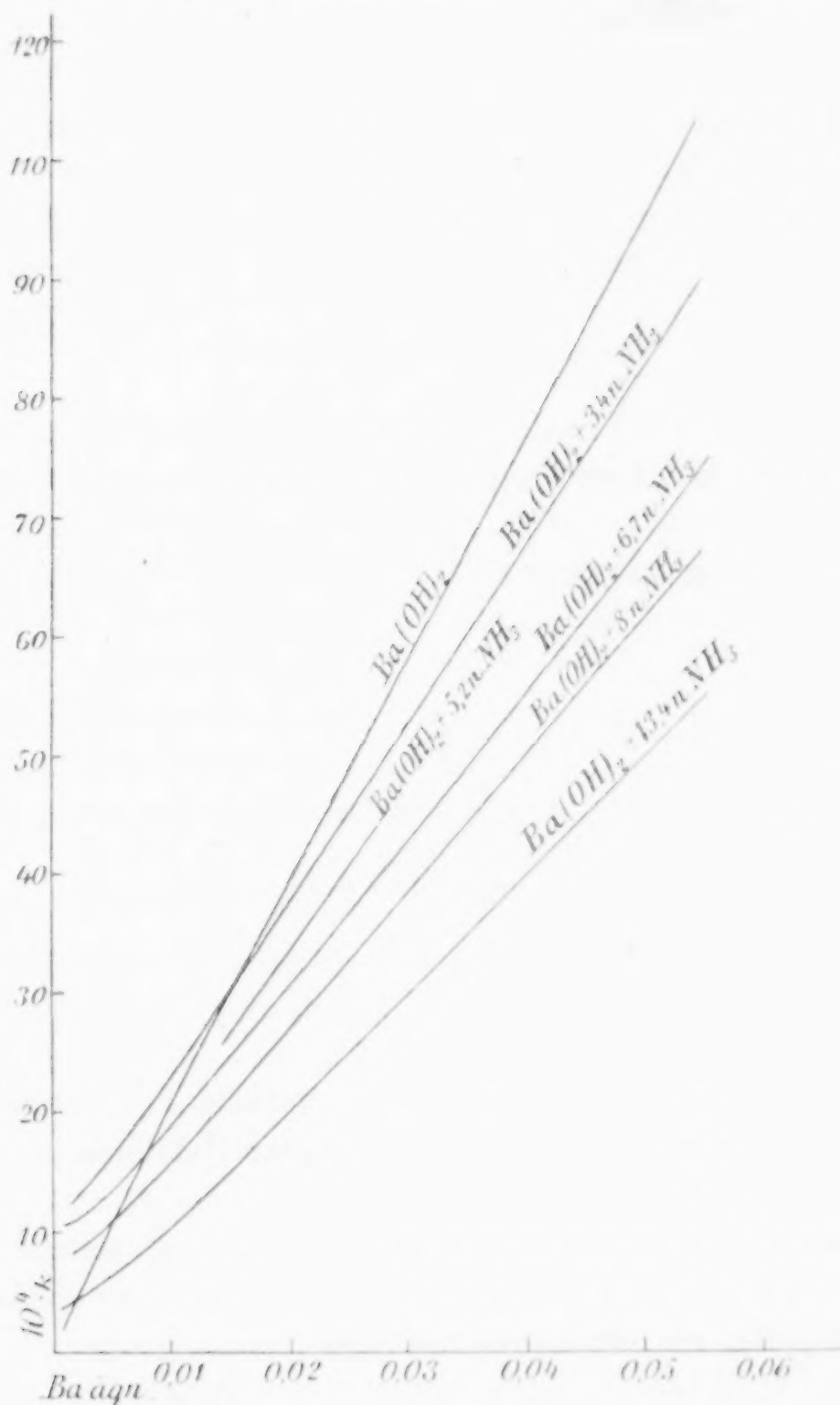


Fig. 4.

ganz kleinen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen ist die Leitfähigkeit des Gemisches größer, als die des $\text{Ba}(\text{OH})_2$, weil hier die OH -Ionen-Konzentration des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ noch sehr gering ist.

Weil wir nun in der Mischung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ vorwiegend zwei Komponenten mit bekannten Leitfähigkeiten haben, können

wir durch theoretische Überlegung¹ den anderen Einfluß, nämlich das Zurückgehen der OH-Ionen, berechnen, wodurch die Vergrößerung der inneren Reibung in der Mischung ermittelt werden kann.

Wir haben die Massenwirkungsgleichung

$$\text{NH}_4\text{OH} = k (G - \text{OH}),$$

wo k die Dissoziationskonstante des NH_3 und G die durch Titration gefundene Gesamtkonzentration der Lösung ist.

Wenn nun weiter c_1 die Ionenkonzentration, C die Konzentration des nicht ionisierten Ammoniaks ist, so lautet die Gleichung:

$$c_1 \cdot c_1 = k (G - c_1) = k C.$$

Wenn wir c_2 OH-Ionen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zusetzen, so verschwinden durch Rückgang der Dissoziation des Ammoniaks $x \cdot \text{NH}_4$ - und $x \cdot \text{OH}$ -Ionen.

Die Gleichung ist dann

$$(c_1 - x + c_2) (c_1 - x) = k [G - (c_1 - x)]$$

Setzen wir $(c_1 - x) = y$, so ist

$$(c_2 + y) y = k (G - y)$$

$$y^2 + (c_2 + k) y - k G = 0$$

$$y = c_1 - x = -\frac{(c_2 + k)}{2} + \sqrt{\left(\frac{c_2 + k}{2}\right)^2 + k G}$$

Die Leitfähigkeit des Ammoniaks L verhält sich vor der isohydrischen Beeinflussung zu der nach erfolgter Beinflussung l , wie c_1 zu $(c_1 - x)$.

Die berechnete Leitfähigkeit des Ammoniaks, welche wir von der des Ammoniakgemisches subtrahieren müssen, um die Leitfähigkeit des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu bekommen, ist also

$$l = L \cdot \frac{c_1 - x}{c_1}.$$

Aus der Gleichung

$$y^2 + (c_2 + k) y - k G = 0$$

¹ Vergl. GOLDSCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

findet man, daß, wenn c_2 um einen Betrag α zunimmt, y um einen Betrag, der kleiner als $\frac{Gk}{c_2^2} \cdot \alpha$ ist, abnimmt. Wir sehen also, daß ein Fehler von c_2 sehr wenig auf den Wert von y einwirkt.

In den folgenden Tabellen sind einige Versuchsserien angegeben. Ich habe die Leitfähigkeit, welche in dem Gemisch $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ nach erfolgter isohydrischer Beeinflussung dem NH_3 zukommt, berechnet. Diese korrigierten Leitfähigkeitswerte sind von denen des Gemisches subtrahiert, und alsdann berechnet, um wieviel die für Ba(OH)_2 erhaltenen Leitfähigkeitswerte niedriger sind, als die ursprünglichen.

(S. Tabellen 16 u. 17, S. 160.)

Wenn wir die Tabellen betrachten, so ist zu bemerken, daß in beiden die berechneten Leitfähigkeitsverminderungen per Mol NH_3 gut miteinander übereinstimmen. Doch geht aus ihnen hervor, daß, während die Leitfähigkeitserniedrigung des Ba(OH)_2 in der ersten Tabelle, also in einer Ba-Konzentration von 0.1108 bis 0.0277 pro Mol NH_3 , ungefähr 4.4% ist, sie in der zweiten, also bei einer 0.01385 Ba-Konzentration, nur 3.7% pro Mol NH_3 beträgt.

GOLDSCHMIDT¹ hat gezeigt, daß die Leitfähigkeit der NaCl , KNO_3 , Na_2SO und LiCl -Lösungen je nach der Natur des Elektrolyten um 2 bis 3% pro Mol NH_3 herabgesetzt wird. Die Prozentzahlen sind also hier größer, als die von GOLDSCHMIDT bei den erwähnten Alkalisalzlösungen gefundenen. Weil nun mehrwertige Kationen als schwächere Ionen überhaupt mehr oder weniger zu NH_3 -Komplexbildung neigen², ist es wahrscheinlich, daß Ba(OH)_2 zum Teil mit NH_3 ein komplexes Hydroxyd bildet. Da das komplexe Baryumammoniak-Ion komplizierter als das Baryum-Ion ist, könnte ersteres vielleicht eine kleine Wanderungsgeschwindigkeit haben, weshalb die durch NH_3 bedingte innere Reibung der Lösung vergrößert wird.

Bei geringeren Ba-Konzentrationen ist die Komplexbildung kleiner, als bei höheren, weshalb wir hier auch eine kleinere Prozentzahl bekommen. Bei konstanter Ba-Konzentration und wachsender NH_3 -Konzentration ist die innere Reibung pro Mol NH_3 ziemlich konstant. Es scheint folglich, als ob für die Komplexbildung nur die Ba-Konzentration maßgebend wäre. Doch sieht man, daß die

¹ l. c.

² Vergl. GAUS l. c.

Durch die innere Reibung bedingte Erniedrigung der Leitfähigkeit des Baryumhydroxyds
in einem Gemisch von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$.

Tabelle 16.

Ba(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitföh. von Ba(OH)_2 $10^4 \cdot \kappa$	Leitföh. von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 +$ NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Gemischleitföh. — Ammoniak- leitfähigkeit $10^4 \cdot \kappa$	Korrig. Leit- fähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Gemischleitföh. — (korrig.) Am- moniakleitfähig. $10^4 \cdot \kappa$	Verminderung der Leit- fähigkeit v. Ba(OH)_2 in %	
								in Ganzen	pro Mol. NH_3
0.1108	3.4	199.8	10.9	168.8	157.9	0.6	168.2	15.8	4.6
0.0554	3.4	105.4	10.9	90.6	79.7	1.1	89.5	15.1	4.4
0.0554	6.7	105.4	8.4	74.9	68.1	0.5	74.4	29.4	4.4
0.0554	8	105.4	7.6	67.9	60.1	0.5	67.5	36.0	4.5
0.0554	13.4	105.4	3.1	55.5	52.4	0.2	55.4	47.4	3.5(?)
0.0277	3.4	55.0	10.9	49.3	38.4	2.1	47.2	14.2	4.2

Tabelle 17.

Ba(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitföh. von Ba(OH)_2 $10^4 \cdot \kappa$	Leitföh. von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 +$ NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Gemischleitföh. — Ammoniak- leitfähigkeit $10^4 \cdot \kappa$	Korrig. Leit- fähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Gemischleitföh. — (korrig.) Am- moniakleitfähig. $10^4 \cdot \kappa$	Verminderung der Leit- fähigkeit v. Ba(OH)_2 in %	
								in Ganzen	pro Mol. NH_3
0.01385	3.4	28.2	10.9	28.6	17.7	4.1	24.5	13.1	3.8
0.01385	6.7	28.2	8.4	23.4	14.9	1.9	21.5	23.8	3.6
0.01385	8	28.2	7.6	20.1	11.5	0.2	19.9	29.4	3.7
0.01385	13.4	28.2	3.1	14.2	11.2	0.1	14.1	50.0	3.7

Komplexbildung in sehr geringem Grade vor sich geht. Denn ohne dies würde man erwarten, daß auch bei konstantem Ba- und steigendem NH_3 -Gehalt die Komplexbildung zunehmen müßte.

Wir haben also bemerkt, daß in einem Gemisch $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ die Erniedrigung der Leitfähigkeit des Ba(OH)_2 durch Vergrößerung der inneren Reibung eine erhebliche ist. Wenn wir nun in Betracht ziehen, daß in einer Kupferammoniaklösung nur komplizierte Kationen vorhanden sind, ist der durch NH_3 bedingte Einfluß wahrscheinlich hier noch größer.

Weil dagegen auch die stärksten Kupferammoniakbasen, wie die Leitfähigkeitskurven zeigen, viel schwächere als Ba(OH)_2 sind, werden die OH-Ionen des NH_3 durch die genannten Basen nicht so stark zurückgedrängt, wie durch Ba(OH)_2 , so daß die Leitfähigkeitsverminderung im ganzen hier wohl kleiner ist als beim Ba(OH)_2 . Natürlich ist außerdem auch in Betracht zu ziehen, ob wir verdünntere oder stärkere NH_3 -Lösungen haben. Denn wie schon früher erwähnt, sind die in wenig NH_3 enthaltenden Kupferhydroxyd-Lösungen vorhandenen Basen allem Anschein nach schwach. (Vergl. Fig. 2).

Um noch die Leitfähigkeitskurven von $\text{Cu(OH)}_2 + 1 \text{ norm. NH}_3$ mit konstantem Kupfer und wachsendem NH_3 -Gehalt mit denen des $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ vergleichen zu können, habe ich einige Messungen mit den letzteren ausgeführt.

Tabelle 18.

Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$	
		Ba(OH)_2 äqn. = 0.01	Ba(OH)_2 äqn. = 0.02
0	—	20.6	40.2
0.5	6.8	22.1	—
1	8.9	23.0	41.0
1.5	9.9	—	40.5
2	10.6	23.5	39.9
2.5	10.9	23.5	—
3	10.9	23.4	38.4
4	10.8	22.3	36.5
5	10.1	20.8	34.5
7	8.1	—	30.8
10	5.4	13.5	24.0

Aus den Leitfähigkeitszahlen ist zu sehen, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen der Leitfähigkeit erst ein wenig steigt und zwar bis zu desto größere NH_3 -Konzentrationen, je kleiner das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gehalt ist. Die OH -Ionenkonzentrationen des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sind noch zu klein, um die OH -Ionen des NH_3 zurückzudrängen. Bei größeren NH_3 -Konzentrationen hingegen wird die innere Reibung der Lösung so groß, daß die Leitfähigkeit kontinuierlich abnimmt.

Beim Vergleich dieser Leitfähigkeitskurven Fig. 3 mit den entsprechenden Kupferammoniak-Kurven, sieht man, daß beide von ungefähr 4—5 norm. NH_3 an ziemlich parallel laufen. In kleineren NH_3 -Konzentrationen ist der Kurvenverlauf aber ganz verschieden. Während die Leitfähigkeitswerte bei $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ bis ungefähr 3—4 norm. NH_3 rasch steigen, nehmen die Leitfähigkeitswerte des $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ sehr wenig zu.

Dieses Verhalten der Leitfähigkeitskurven deutet wieder an, daß bei größeren NH_3 -Konzentrationen eine stärkere Kupferammoniakbase in der Lösung vorherrscht, während bei kleineren NH_3 -Konzentrationen wahrscheinlich schwächere Kupferammoniakbasen existieren.¹

Leitfähigkeitsversuche mit Kupfersulfat-Ammoniaklösungen.

Es war noch interessant zu sehen, wie sich die Leitfähigkeitszahlen einer Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak zu denen von Kupferhydroxyd-Ammoniak verhalten. Zu diesem Zwecke habe ich die Leitfähigkeiten von zwei Kupfersulfatkonzentrationen, nämlich 0.01 und 0.02 äq. norm., mit wachsenden NH_3 -Konzentrationen untersucht. In folgender Tabelle gebe ich die erhaltenen Zahlen.

In einer solchen Lösung von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ gibt es keine gemeinsamen Ionen der beiden Komponenten, Kupferammoniumsulfat und Ammoniak. Es ist dehalb sicher, daß die Leitfähigkeit des Ammoniaks durch isohydrischen Einfluß nicht in der Weise herabgesetzt wird, wie die des Ammoniaks durch OH -Ionen des Kupferammoniakhydroxyds. Jedoch wird die innere Reibung der Lösung auch in diesem Falle durch NH_3 vergrößert und infolgedessen die

¹ Denkbar, wenn auch kein Anhalt dafür vorliegt, wäre vielleicht noch, daß das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu einem kleineren oder größeren Teil im NH_3 nicht chemisch, sondern kolloidal gelöst ist. Dann müßte man annehmen, daß bei wachsender NH_3 -Konzentration kolloidal gelöstes in chemisch gelöstes (komplexes) Hydroxyd übergeht, um die beobachteten Daten zu erklären.

Tabelle 19.

Leitfähigkeitsmessungen von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$.

NH_3 norm.	a	a-Leitfähigk. v. ungebundener Menge des NH_3 $10^4 \cdot x$	b	b-Leitfähigkeit v. ungebund. Menge d. NH_3 $10^4 \cdot x$
	Leitfähigkeit v. 0.01 äqn. CuSO_4 + NH_3 $10^4 \cdot x$		Leitfähigkeit v. 0.02 äqn. CuSO_4 + NH_3 $10^4 \cdot x$	
0	7.2*	—	12.6*	—
0.25	13.8	6.9	—	—
0.5	13.5	6.9	21.0	14.4
1	15.7	6.9	23.3	14.5
2	17.6	7.1	24.3	13.7
3	17.9	7.0	24.6	13.6
4	17.6	6.8	24.3	13.5
5	16.8	6.6	—	—
7	14.6	6.5	19.3	11.8
10	11.1	5.7	14.8	9.4

* Nach KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160.

Leitfähigkeit der Lösung herabgesetzt und zwar desto mehr, in je größerer Menge NH_3 vorhanden ist.

KONOWALOFF¹, DAWSON und MC CRAE¹ haben gezeigt, daß mindestens bei einem NH_3 -Überschuß dem Kupferammoniaksulfat wahrscheinlich die Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ zukommt. Wenn wir nun in allen NH_3 -Konzentrationen dasselbe Kupferammoniaksulfat haben, und wir von den Leitfähigkeitswerten der Lösungen die der ungebundenen Menge des Ammoniaks abziehen, so sollten wir mit zunehmendem NH_3 -Gehalt abnehmende Werte bekommen. Betrachten wir die erhaltenen Zahlen, so ist zu bemerken, daß kein Grund vorliegt, verschieden starke und verschieden konstituierte Kupferammoniaksulfate in nennenswerter Menge in der Lösung anzunehmen. Bei den niedrigeren Kupferkonzentrationen 0.01 äqn. ist jedoch zu bemerken, daß die erhaltenen Werte bis 3 norm. NH_3 konstant sind, um dann erst abzunehmen. Es würde also darauf deuten, daß wir auch hier bei kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere Kupferammoniaksulfate in der Lösung hätten. Wahrscheinlich hingegen ist jedoch, daß die erhaltenen zu kleinen Werte auf anderen Ursachen beruhen.

Um nun die beiden Leitfähigkeitskurven von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ mit

¹ l. c.; vergl. GAUS, l. c.

den entsprechenden $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3$ Kurven vergleichen zu können, habe ich sie beide nebeneinander gezeichnet. (Fig. 3). Wir sehen, daß von ungefähr 3 norm. NH_3 ab, die Leitfähigkeitskurven von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3$ höher laufen, als die von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$. Man kann also den Schluß ziehen, daß mindestens die in höheren NH_3 -Konzentrationen befindliche Kupferammoniakbase besser als das entsprechende Kupferammoniumsulfat leitet, während in kleinen NH_3 -Konzentrationen die Lösung $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3$ eine bedeutend kleinere Leitfähigkeit, als $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$, besitzt.

Wie wir später sehen werden, bindet jedes Atom Kupfer zwei Molekel NH_3 bei den in kleinen NH_3 -Konzentrationen existierenden schwächeren Kupferammoniakbasen. Früher haben wir die Annahme ausgesprochen, daß die stärkeren Kupferammoniakbasen auch NH_3 -reichere wären. Wenn nun angenommen wird, daß das komplexe NH_3 -reichere Kation hier ähnlich als beim Kupferammoniumsulfat konstituiert ist, und infolgedessen auch gleich schnell wandert, so entspricht der Kurvenverlauf den zu erwartenden Verhältnissen bei etwa gleichstarker Dissoziation von Kupferammonium-sulfat und -hydroxyd, wegen der größeren Beweglichkeit von OH -Ionen gegen SO_4 -Ionen.

Leitfähigkeitsmessungen von Nickelhydroxyd-Ammoniaklösungen.

Weil die Leitfähigkeiten sowohl von Kupferammoniak-Lösungen, wie von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$ schon so eingehend besprochen sind, ist zur Erörterung der Leitfähigkeiten von den anderen Metallammoniakhydroxyden nicht mehr viel zu sagen.

Die Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Ni(OH)}_2 + \text{NH}_3$ sind in zwei Verdünnungsreihen in ähnlicher Weise, wie beim Kupfer ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen sollen in Tabellen hier folgen:

Leitfähigkeitsmessungen von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 20.

Ni(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von Ni(OH)_2 + NH_3 $10^4 \cdot \kappa$
0.0540	6	9.1	80.0
0.0270	6	9.1	43.1
0.0135	6	9.1	24.4
0.0068	6	9.1	16.1
0.0054	6	9.1	14.6

Tabelle 21.

NH ₃ norm.	Leitfähigkeit 10 ⁴ · x				
	Ni(OH) ₂ = 0	Ni(OH) ₂ = 0.0505 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0101 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0202 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0404 äqn.
0.545	7	12.7	—	—	—
0.75	8.0	13.9	—	—	—
1	8.9	14.7	22.7 (NH ₃ = 1.1 n.)	—	—
2	10.6	16.1	23.4	22.7 (NH ₃ = 2.18)	—
3	10.9	16.0	23.0	38.5	—
4	10.8	15.5	22.1	36.9	62.5
5	10.1	14.7	20.8	35.1	—
7	8.1	12.6	—	—	—
8	7.6	—	16.4	30.0	—
10	1.4	9.6	—	26.6	—

Vergleichen wir nun zunächst die Leitfähigkeitszahlen mit konstantem NH₃- und wechselndem Metallgehalt mit denen von Kupferammoniaklösungen, so bemerken wir sofort, wie viel rascher die ersteren mit wachsendem Metallgehalt zunehmen. Wenn wir die den Zahlen entnommene Leitfähigkeitskurve mit der entsprechenden des Ba(OH)₂ + NH₃ vergleichen, so ist zu sehen, daß sie ziemlich zusammenfallen. Die Zahlen deuten also an, daß Ni(OH)₂ mit NH₃ sehr starke Basen bildet.

In Übereinstimmung damit stehen auch die Leitfähigkeitskurven (Fig. 5) mit konstantem Nickel- und wachsendem NH₃-Gehalt. Beim Vergleich mit den entsprechenden Ba(OH)₂ + NH₃-Kurven (Fig. 3) sehen wir, daß sie nicht allein denselben Verlauf haben, sondern auch ziemlich zusammenfallen. Daher kann zur Erklärung des Verlaufes der Ni-Kurven die nämliche Erklärung dienen wie für den Verlauf der entsprechenden Kurven von Ba(OH)₂ + NH₃. Während beim Cu(OH)₂ + NH₃ die Leitfähigkeitskurven von 3—4 norm. NH₃ mit abnehmendem Ammoniakgehalt rasch fallen, ist ein solches Verhalten hier nicht zu konstatieren.

¹ Wie früher gesagt, wurde das zur Anwendung kommende Nickelhydroxyd aus einer Nickelnitratlösung mittels Natronlauge gefällt, da nur auf solche Weise ein reines Hydroxyd zu erhalten ist. Weil das Nickelhydroxyd aus Sulfat dargestellt und infolgedessen wahrscheinlich basisches Sulfat enthielt, sind die Leitfähigkeitsmessungen in der vorläufigen Mitteilung *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2324 zu klein ausgefallen.

Es ist deshalb auch nicht nötig, hier, wie es beim Kupfer geschah, bei kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere und NH_3 -ärmere Nickelammoniakbasen mindestens in nennenswerter Menge anzunehmen. Vielmehr deuten die Leitfähigkeiten an, daß nur eine Nickelammoniakbase in allen NH_3 -Konzentrationen vorliegt.

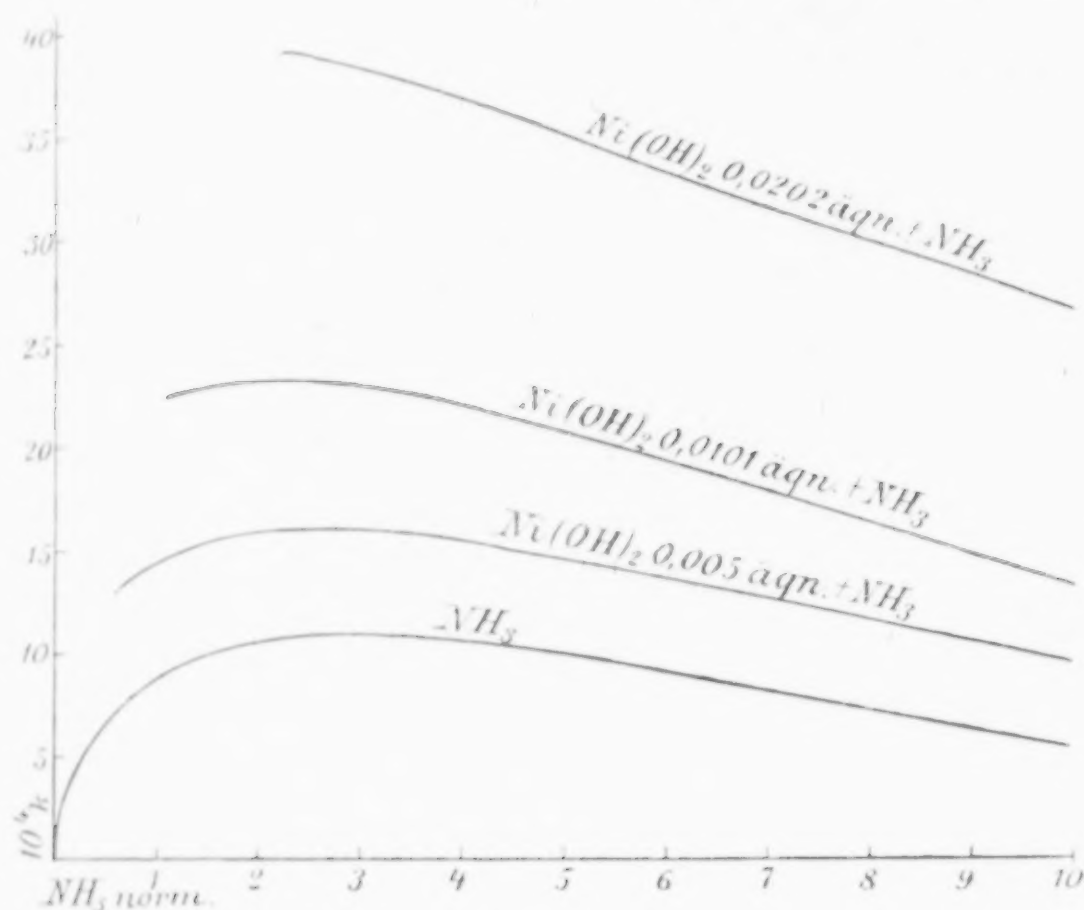


Fig. 5.

Weil Ni(OH)_2 noch weniger als Cu(OH)_2 sich in NH_3 löst, ist es nicht möglich eine Nickelammoniak-Lösung darzustellen, in welcher nicht NH_3 in einen relativ großen Überschuss vorhanden wäre. Wegen derselben störenden Einflüsse, wie beim Kupfer, dürfte es hier auch schwer sein, die Dissoziation der reinen Nickelammoniakbasen genau zu bestimmen.

Leitfähigkeitsmessungen von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Die Versuche sind in ähnlicher Weise wie bei den anderen Metallen ausgeführt und in folgenden Tabellen angegeben:

(S. Tabellen 22—24, S. 167.)

Von den Leitfähigkeiten des Kadmiumhydroxyds in Ammoniak ist nicht viel anderes zu sagen, als von denen der entsprechenden

Leitfähigkeitsmessungen von Kadmiumhydroxyd in
Ammoniak.

Tabelle 22.

Cd(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^{-4} \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cd(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^{-4} \cdot x$
0.04385	5	10.1	62.3
0.02195	5	10.1	35.5
0.01095	5	10.1	21.5
0.00548	5	10.1	15.0
0.00274	5	10.1	12.0

Tabelle 23.

Cd(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^{-4} \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cd(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^{-4} \cdot x$
0.4385	5	10.1	62.3
0.02195	2.5	10.9	38.1
0.01095	1.25	9.5	22.5
0.00548	0.63	7.4	13.5
0.00247	0.31	5.6	7.8

Tabelle 24.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit $10^{-4} \cdot x$				
	Cd(OH)_2 = 0	$\text{Cd(OH)}_2 =$ 0.0104 äqn.	$\text{Cd(OH)}_2 =$ 0.0208 äqn.	$\text{Cd(OH)}_2 =$ 0.0312 äqn.	$\text{Cd(OH)}_2 =$ 0.0416 äqn.
1	8.9	17.7* ($\text{NH}_3 = 0.93 \text{ n}$)	—	—	—
1.5	9.9	21.5	29.7* ($\text{NH}_3 = 1.31 \text{ n}$)	—	—
2	10.6	22.5	34.9 ($\text{NH}_3 = 1.8 \text{ n}$)	—	—
2.5	10.9	22.8	35.5	—	—
3	10.9	22.9	35.5	48.0	60.0 ($\text{NH}_3 = 3.6 \text{ n}$)
4	10.8	22.3	34.9	47.2	59.5
5	10.1	21.0	33.2	45.5	57.5
7	8.1	18.4	33.0	41.2	52.4
10	5.4	14.6	25.2	34.8	43.5

* Cd(OH)_2 ausgefallen.

Nickelammoniak-Lösungen. Wir bemerken, daß die Leitfähigkeitskurven sowohl mit konstantem NH_3 - und steigendem Metall-, als auch die mit konstantem Metall- und wachsendem NH_3 -Gehalt (Fig. 6) ziemlich denselben Verlauf wie die entsprechenden Nickelammoniak-Kurven haben. Jedoch ist zu sehen, daß die Kadmiumammoniak-Kurven etwas niedriger laufen, als die entsprechenden

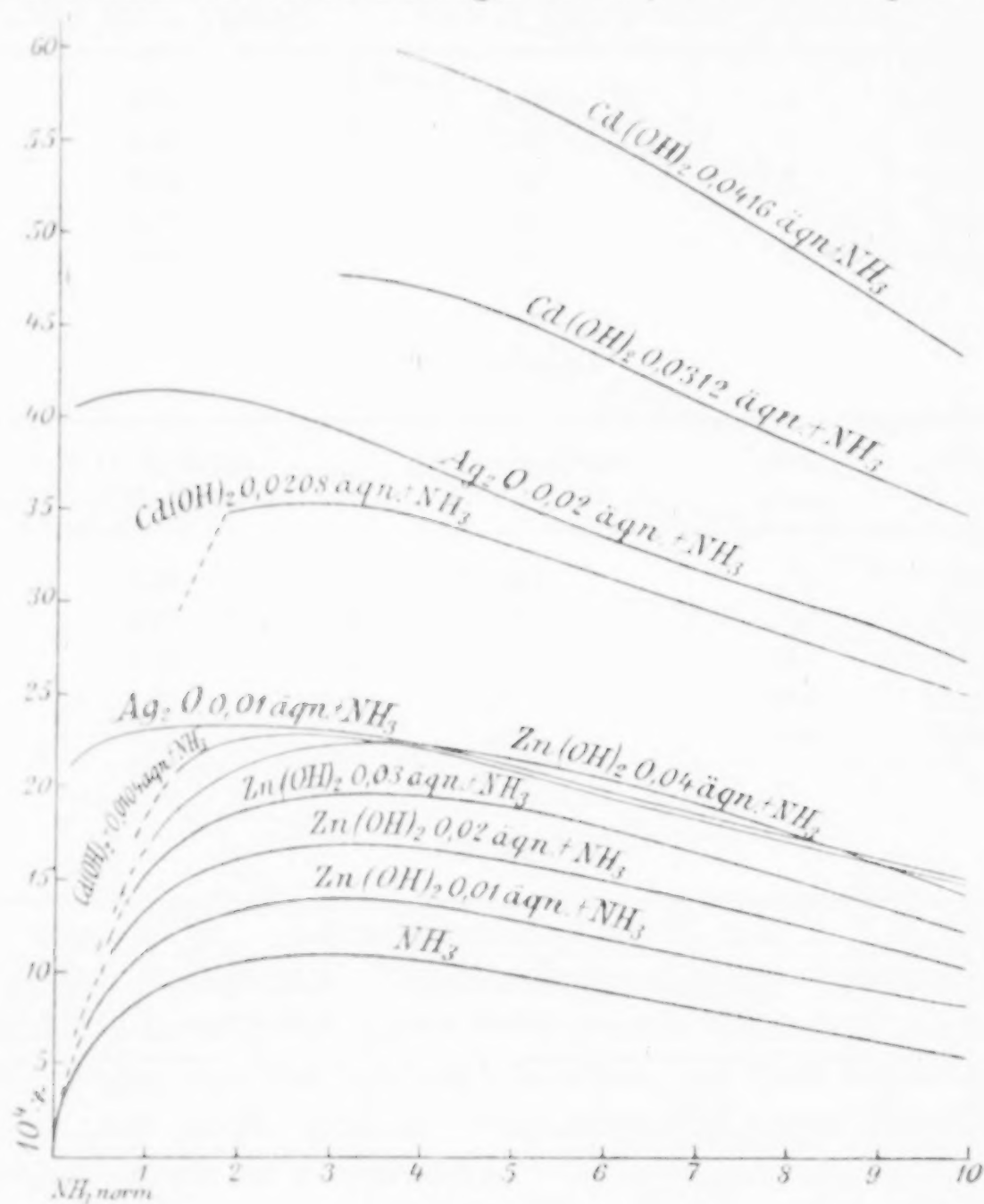


Fig. 6.

des Nickels. Kadmiumhydroxyd bildet also, danach zu urteilen, mit NH_3 eine etwas schwächere Base als Nickelhydroxyd.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kadmium- und wachsendem NH_3 -Gehalt gibt ebensowenig wie beim Nickel Anlaß anzunehmen, daß in kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere, und zwar NH_3 -ärmere Basen, als bei größerem NH_3 -Gehalt in der Lösung wären. Sehr wahrscheinlich ist deshalb, daß in allen NH_3 -

Konzentrationen nur eine Kadmiumammoniakbase vorherrscht und zwar von dem Typus $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$, wie die Potentialmessungen gezeigt haben.

In einer Arbeit: Über Ammoniak und Metallammoniakbasen¹ hat EULER die Leitfähigkeiten von zwei mit Kadmiumhydroxyd gesättigten NH_3 -Lösungen angegeben. Obwohl ich keine Leitfähigkeitsmessungen habe, welche mit denselben Kadmiumkonzentrationen ausgeführt wären, sieht man jedoch beim Vergleich der EULERSchen Zahlen mit den meinigen, daß die ersteren viel kleinere Leitfähigkeiten zeigen. Ich glaube jedoch, daß die relativ kleinen Zahlen von EULER darauf beruhen, daß bei Ausführung der Messungen $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen ist. Ich habe nämlich versucht, Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ gesättigten NH_3 -Lösungen zu machen, aber immer ist dabei $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen.

Die in der Tabelle 24 befindlichen NH_3 -ärmeren Lösungen sind von einer sowohl in bezug auf Kadmium als in bezug auf NH_3 konzentrierteren Lösung durch Verdünnen mit Wasser gewonnen. Ein Vergleich der EULERSchen Lösungen zeigt, daß obwohl der NH_3 -Überschuß hier bedeutend größer als bei ihm ist, dennoch $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen ist.

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Die Leitfähigkeitsversuche wurden auch hier ebenso wie bei den anderen Metallen ausgeführt. Das Zinkhydroxyd wurde erst aus Zinksulfatlösung und zwar sowohl mit Natronlauge als mit Baryumhydrat ausgefällt und in NH_3 gelöst, wie früher beschrieben ist.

In folgender Tabelle sind die so erhaltenen Leitfähigkeitswerte zusammengestellt:

(S. Tabelle 25, S. 170.)

Die mit II bezeichneten Werte beziehen sich auf Lösungen, welche aus mittelst $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ausgefällttem Zinkhydroxyd bereitet sind. Wir sehen, daß die Leitfähigkeitszahlen der beiden Lösungen ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

Weil, wie früher erwähnt, die aus Zinksulfat ausgefallten Zinkhydroxydpräparate etwas basisches Sulfat enthielten, wurden noch Versuche mit Lösungen gemacht, in welchen das Zinkhydroxyd aus Nitrat gewonnen und also als rein anzusehen war.

¹ *Chem. Centrbl.* 1903 II. 1104; vergl. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* 1 (1903), 77.

Tabelle 25.

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak
bei steigendem Ammoniakgehalt.

Zn(OH)_2 aus ZnSO_4 .

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$						
	$\text{Zn(OH)}_2 = 0$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.01 \text{ äqn.}$		$\text{Zn(OH)}_2 = 0.02 \text{ äqn.}$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.03 \text{ äqn.}$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.04 \text{ äqn.}$	
		I	II			I	II
0.5	6.8	8.4	8.3	10.3	13.2	14.0 ($\text{NH}_3 = 0.642$)	—
1	8.9	10.8	10.7	13.1	15.4	17.6	—
1.5	9.9	—	—	14.6	17.1	—	—
2	10.6	13.1	12.9	15.6	18.5	21.5	21.1
2.5	10.9	—	—	16.1	—	—	—
3	10.9	13.8	13.7	16.3	19.2	22.7	22.9
4	10.8	13.6	13.4	16.2	19.1	22.6	22.8
5	10.1	—	—	15.6	—	—	—
7	8.1	11.2	11.1	13.5	16.5	19.0	19.1
10	5.4	8.2	8.1	10.2	12.3	14.3	—

Die erhaltenen Zahlen sind in folgenden Tabellen angegeben:

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.
 Zn(OH)_2 aus $\text{Zn(NO}_3)_2$.

Tabelle 26.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$				
	$\text{Zn(OH)}_2 = 0$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.01 \text{ äqn.}$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.02 \text{ äqn.}$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.03 \text{ äqn.}$	$\text{Zn(OH)}_2 = 0.04 \text{ äqn.}$
0.25	5.6	6.4	—	—	—
0.5	6.8	8.6	10.2	—	—
1	8.9	11.1	13.5	15.6	17.0
1.5	9.9	12.6	15.2	17.5	19.5
2	10.6	13.4	16.2	18.8	21.1
2.5	10.9	13.8	—	—	—
3	10.9	14.0	17.0	19.6	22.3
4	10.8	13.7	16.8	19.5	22.3
5	10.1	—	16.0	19.0	21.5
7	8.1	10.8	13.9	16.5	19.2
10	5.4	8.1	10.2	12.1	14.2

Tabelle 27.

Zn(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit v. Zn(OH)_2 + $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.1	2.5	10.9	32.7
0.05	2.5	10.9	24.3
0.025	2.5	10.9	18.3
0.0125	2.5	10.9	14.5
0.0063	2.5	10.9	11.2

Ein Vergleich der Leitfähigkeitszahlen in der Tabelle 26 mit denjenigen der Tabelle 25 zeigt, daß sie nicht viel voneinander abweichen.

Wir sehen also, daß die in den ersten Lösungen noch befindlichen SO_4 -Ionen sehr geringen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben.

Betrachten wir die Leitfähigkeitszahlen von Zinkhydroxyd-Ammoniaklösungen, so bemerken wir, daß sie viel niedriger sind, als bei allen den bisher besprochenen Metallammoniaklösungen. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven mit konstantem Zink- und wachsendem NH_3 -Gehalt zeigt, daß die 0.01 äq. Kadmiumammoniaklösung ungefähr ebensogut leitet wie eine Zinkammoniak-Lösung von viermal so starker Metallnormalität und gleichem NH_3 -Gehalt. (Fig. 6.)

Wir sehen also, daß Zinkhydroxyd mit NH_3 viel schwächere Basen als Kadmiumhydroxyd bildet, obwohl die beiden Metalle in anderen Beziehungen sich ziemlich ähnlich verhalten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß Cd(OH)_2 eine viel stärkere Base als Zn(OH)_2 ist. Bekanntlich bildet Zn(OH)_2 mit starken Alkalien wie KOH und NaOH mindestens zum Teil Zinkate, während kein anderes von uns studiertes Hydroxyd imstande ist, solche zu bilden. Es spricht also im selben Sinne, wenn Zn(OH)_2 auch mit NH_3 komplexes Ammoniak-Hydroxyd von schwächerer Basizität bildet.

In der eben erwähnten Arbeit von EULER¹ sind auch einige Leitfähigkeitsmessungen von ammoniakalischen Zinkhydroxydlösungen angegeben. Weil die Messungen sowohl in anderen Zink- als in anderen NH_3 -Konzentrationen ausgeführt sind, ist es schwer, diese Werte mit den meinigen zu vergleichen. Doch kann man sehen, daß die EULERSchen Werte ziemlich mit den von mir gefundenen übereinstimmen.

¹ l. c.

Auch hier bleibt übrigens die Möglichkeit zu prüfen, daß ein erheblicher Teil des Zinkhydroxyds kolloidal gelöst sei, was für die Schwäche der Base verantwortlich gemacht werden könnte.

Leitfähigkeitsmessungen von Silberoxyd in Ammoniak.

Des Vergleiches wegen habe ich noch einige Leitfähigkeitsmessungen mit konstantem Silber- und wachsendem NH_3 -Gehalt ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 28.

Leitfähigkeitsmessungen von Silberoxyd in Ammoniak
bei wachsendem Ammoniakgehalt.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$		
	Ag_2O = 0	$\text{Ag}_2\text{O} = 0.01$ äqn.	$\text{Ag}_2\text{O} = 0.02$ äqn.
0.068	1.5	20.8	—
0.126	3.5	—	40.5
0.25	5.1	21.9	41.0
0.5	6.8	22.7	41.3
0.75	8.0	—	41.5
1	8.9	23.1	41.8
1.5	9.9	23.4	41.4
2	10.6	23.5	40.3
3	10.9	23.2	39.6
4	10.8	22.4	37.8
5	10.1	21.1	35.5
7	8.1	18.6	32.1
10	5.4	14.8	27.0

Zeichnen wir nun wieder die Leitfähigkeitskurven (Fig. 6) und vergleichen wir sie mit denjenigen anderer Metallhydroxydammoniak-Lösungen, so sehen wir, daß die beiden Kurven ziemlich, sowie die entsprechenden $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ Leitfähigkeitskurven (Fig. 3) verlaufen. Erst steigt die Leitfähigkeit mit wachsendem NH_3 -Gehalt um so mehr, je kleiner die Ag-Konzentration ist, um dann ganz kontinuierlich mit wachsendem NH_3 -Gehalt zu fallen. Die Erklärung darüber ist wohl dieselbe wie bei $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$. Es ist noch zu bemerken, daß die beiden Leitfähigkeitskurven von $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$ noch höher laufen als die entsprechenden von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$. Wir sehen also, daß Ag_2O mit NH_3 eine sehr starke Base bildet. Die

Leitfähigkeitskurven geben keinen Anlaß anzunehmen, daß mehrere verschieden starke Silberammoniakbasen in der Lösung vorhanden wären, sondern es ist sehr wahrscheinlich, daß vorwiegend nur eine Base und zwar von der Formel $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ in allen NH_3 -Konzentrationen in der Lösung existiert.¹

IV. Hydroxylionenmessungen.

Um unserem Problem näher zu treten, war es von großem Interesse, die OH -Ionenkonzentration, über welche die Leitfähigkeitsmessungen wegen der inneren Reibung kein genaues Maß zu geben vermögen, in einer gegebenen Lösung von Metallhydroxyd in Ammoniak direkt bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke wurden Hydroxylionenmessungen nach der Methode von KOELICHEN² angestellt. Bekanntlich beruht diese darauf, daß Diacetonalkohol katalytisch durch die vorhandenen Hydroxylionen in Aceton verwandelt wird, ein Vorgang, der zeitlich zu verfolgen ist.

KOELICHEN hat durch seine Versuche beweisen können, daß in verdünnten wässrigen Lösungen die Spaltung des Diacetonalkohols als eine Reaktion erster Ordnung anzusehen ist.

Die Dilatometergefäße, welche bei den Versuchen gebraucht wurden, sind nach den Angaben von KOELICHEN gefertigt.³ Die Kapillarröhre habe ich selbst nach sorgfältiger Kalibrierung ausgewählt. Um genauere Resultate zu bekommen, war der Durchmesser der Kapillarröhre etwas kleiner, als in den von KOELICHEN benutzten Dilatometern. Die Dilatometerskale war eine willkürliche. Der zur Anwendung kommende Diacetonalkohol wurde von mir selbst nach den Angaben von KOELICHEN dargestellt.

¹ Als ich diese Messungen bereits ausgeführt hatte, erschien eine Arbeit von H. EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1854; vergl. WHITNEY und MELCHER, l. c. S. 5, wo er zwei Leitfähigkeitswerte angibt, welche in Übereinstimmung mit meinen Messungen zeigen, daß Silberammoniakhydroxyd eine sehr starke Base ist. Er fand auch, daß die Leitfähigkeit einer 0.1 norm. AgNO_3 -Lösung mit einer in bezug auf AgNO_3 ebenfalls 0.1, in bezug auf NH_3 0.2 normalen, ganz übereinstimmte. Daraus ist zu schließen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ -Ions dieselbe ist wie die des Ag -Ions, d. h. 55. Wenn die Beweglichkeit des OH -Ions bei 18° zu 174 angenommen wird, berechnet sich die äquivalente Leitfähigkeit des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ zu $\Lambda = 229$.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 129.

³ von Glasbläser SCHMIDT, Breslau.

Nach der Füllung des Dilatometers mit der Versuchsflüssigkeit wurde der Apparat in den Thermostaten, bestehend aus einem großen Glasgefäß, gebracht. Die Messungen wurden bei 25° C. ausgeführt. Die Dilatationen sind mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet. Die erste Ablesung geschah nach 10 Minuten, gerechnet von dem Moment an, in dem das Dilatometer in den Thermostaten gebracht und dann alle 5 oder 10 Minuten je nach der Konzentration der OH-Ionen der Versuchsflüssigkeit.

Bei der Berechnung der Resultate wurden direkt die vom Meniskus durchwanderten Strecken nach einem beliebigen Maß gemessen, in die Formel eingesetzt, was zulässig ist, weil die Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen erster Ordnung nur von der Maßeinheit der Zeit abhängig ist.¹

Die Ausführung der Versuche erfordert eine längere Übung. Besonders schwierig ist es, den Quecksilbertropfen, welcher als schützende Hülle der Versuchsflüssigkeit dienen soll, in die rechte Lage zu bringen. Es ist wichtig, daß er so dicht wie möglich an die Oberfläche der Versuchsflüssigkeit anschließt, so daß die oft unvermeidliche Luftblase zwischen dem Flüssigkeitsniveau und Quecksilber so klein wie möglich ist.

Obwohl der Quecksilbertropfen im Anfang der Versuche in die rechte Lage gebracht war, gingen doch sehr viele Messungen dadurch verloren, daß er während des Versuches in der Kapillare etwas gesunken war und Versuchsflüssigkeit über das Quecksilber drang.

Bei stark ammoniakalischen Lösungen ist es ziemlich schwer, konstante Geschwindigkeitskoeffizienten zu bekommen, weil sich während der Versuche leicht Gas zwischen dem Flüssigkeitsniveau und dem Quecksilber entwickelt.

Bei größeren OH-Ionenkonzentrationen geht die Spaltung des Diacetonalkohols schnell vor sich. Bei kleineren OH-Ionenkonzentrationen wird das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol erst nach längerer Zeit erreicht, weshalb die Versuche gewöhnlich über Nacht im Gange waren.

Bei allen meinen Versuchen wurden immer 1.13 ccm Diacetonalkohol mit 10 ccm der Versuchsflüssigkeit versetzt.

Ehe wir zur Besprechung unserer Resultate gehen, müssen die Resultate von KOELICHEN erst näher betrachtet werden. Er trennt

¹ OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie 2 II, 231.

seine Versuchsergebnisse in zwei Teile, nämlich in solche, die sich auf starke, und solche, die sich auf schwache Basen beziehen. Von den ersten hat er $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und NaOH , von den letzteren Ammoniak und einige Ammoniakbasen in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von OSTWALD hat er die OH -Ionenkonzentration für 0.0942 norm. NaOH berechnet und auf Grund einer Proportionalitätsannahme zwischen Geschwindigkeitskonstanten und OH -Ionenkonzentrationen die Hydroxylionenkonzentrationen bei allen anderen Lösungen erhalten.

Dabei hat er gefunden, daß bei den starken Basen die Geschwindigkeitskonstanten sich proportional den Hydroxylionenkonzentrationen der betreffenden Basen ändern, so daß zwei Basen mit derselben OH -Ionenkonzentration dieselbe Konstante geben. Die Basen aus der Gruppe der Ammoniakderivate dagegen gaben kleinere Geschwindigkeitskonstanten, als sie auf Grund ihrer Affinitätsgrößen zeigen sollten, und zwar war die Abweichung von den berechneten Geschwindigkeitskonstanten desto größer, je schwächer die Base war.

Um zu erfahren, worauf diese Abweichungen beruhen, hat der Verfasser die Leitfähigkeiten der genannten Ammoniakbasen erst in wässrigen Lösungen, dann in Reaktionsgemischen untersucht und die erhaltenen Zahlen mit denen von entsprechenden Natriumhydratlösungen verglichen. Er gelangt zu der Annahme, daß die zu kleinen Geschwindigkeitskonstanten darauf beruhen: „daß zwischen Diacetonalkohol, resp. Aceton und den Ammoniakderivaten irgend welche Vorgänge stattfinden, die das einfache Bild der katalytischen Spaltung des Diacetonalkohols in Gegenwart von OH -Ionen undeutlicher gestalten, und zwar ist es wahrscheinlich, daß Aceton mit Ammoniak und dessen Derivaten zu verschiedenen Aminen sich verbindet.“

Unter diesen Umständen war es nicht zu erwarten, daß aus den dilatometrischen Messungen sichere quantitative Schlüsse in bezug auf die OH -Ionenkonzentration der Metallammoniaklösungen zu ziehen wären. Deshalb habe ich auch solche Messungen nur mit Kupferammoniaklösungen ausgeführt. Hier können wir nämlich jedoch beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweier Kupferammoniak-Lösungen mit konstantem Kupfer- und verschiedenem NH_3 -Gehalt mit denen von zwei entsprechenden reinen NH_3 -Lösungen Resultate bekommen, welche mindestens qualitativ die bei Leitfähigkeitsmessungen ausgesprochenen Vermutungen bestätigen.

Die Messungen mit ammoniakalischen Kupferammoniakhydroxyd-Lösungen sind in folgenden Tabellen angegeben.

Dilatometrische Versuche mit ammoniakalischen Kupferhydroxydlösungen.

Tabelle 29.

Versuch 1. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ norm.}$			Versuch 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2 \text{ norm.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	50	0.001513	10	42	0.001903
20	98	0.001507	20	82	0.001900
30	150	0.001568	30	121	0.001908
40	190	0.001512	40	156	0.001882
50	232	0.001501	50	193	0.001905
60	278	0.001527	60	225	0.001888
70	314	0.001500	70	260	0.001913
80	369	0.001579	80	290	0.001905
95	422	0.001557	95	335	0.001912
∞	1462		105	361	0.001900
		0.001529	∞	980	
					0.001902

Tabelle 30.

Versuch 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.04 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ norm.}$			Versuch 4. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2 \text{ norm.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
5	30	0.002598	5	90	0.004070
10	60	0.002638	10	175	0.004051
20	117	0.002654	20	335	0.004059
30	170	0.002645	30	485	0.004103
40	217	0.002603	45	675	0.004062
50	264	0.002608	50	725	0.004000
60	310	0.002629	55	785	0.004027
70	347	0.002582	60	835	0.004005
∞	1018		∞	1965	
		0.002620			0.004047

Tabelle 31.

Versuch 5. $\text{Cu(OH)}_2 = 0.01756 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ n.}$			Versuch 6. $\text{Cu(OH)}_2 = 0.049 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 0.52 \text{ n.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	43	0.002067	5	11	0.001036
20	83	0.002041	10	22	0.001042
30	123	0.002083	20	42	0.001006
40	160	0.002062	30	63	0.001018
50	195	0.002056	35	73	0.001018
60	230	0.002069	40	84	0.001030
70	260	0.002047	50	102	0.001011
80	293	0.002068	60	123	0.001029
∞	925		70	141	0.001022
		0.002062	∞	928	
					0.001023

Tabelle 32.

Versuch 7. $\text{Cu(OH)}_2 = 0.07743 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2.36 \text{ n.}$			Versuch 8. $\text{Cu(OH)}_2 = 0.153 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2.21 \text{ n.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	21	0.006236	5	88	0.00719
20	39	0.006201	10	172	0.00730
30	55	0.006265	15	241	0.00710
40	69	0.006285	25	377	0.00727
50	80.5	0.006245	30	432	0.00715
60	90.5	0.006215	35	487	0.00718
70	99.5	0.006232	40	533	0.00712
80	107	0.006216	45	583	0.00721
120	129	0.006233	50	624	0.00718
∞	151		∞	1108	
		0.006236			0.00719

Der besseren Übersicht wegen habe ich die gewonnenen Resultate in der Tabelle 33 zusammengestellt. In der fünften Kolumne sind die nach den Geschwindigkeitskonstanten berechneten OH-Ionenkonzentrationen der Kupferammoniaklösungen angegeben. Als Ausgangswert ist der von KOELICHEN benutzte Wert $k = 0.02181$ für 0.0942 norm. NaOH genommen. KOELICHEN hat von den Leit-

fähigkeitszahlen von OSTWALD für 0.0942 norm. NaOH die OH-Ionenkonzentration 0.08762 berechnet. Seitdem ist jedoch die Beweglichkeit des OH-Ions von KOHLRAUSCH¹ neu bestimmt worden. Legt man diesen für 18° angegebenen Wert zugrunde, so berechnet sich die OH-Ionenkonzentration für 0.0942 norm. NaOH bei 25° zu 0.08261, welchen Wert wir benutzt haben. In sechster Kolumne sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Kupferammoniaklösungen bei 18°. In der siebenten Kolumne sind die nach den Leitfähigkeitsmessungen von GOLDSCHMIDT² berechneten OH-Ionenkonzentrationen von NH₃ und in der achten die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 33.

Ver- such	Cu(OH) ₂ äqn.	NH ₃ norm.	<i>k</i> bei 25°	OH- Ionen- konz.	Spez. Leitföh. bei 18°	OH-Ionen- konz. von NH ₃ ber.	<i>k</i> von NH ₃ ber. bei 25°
1	0.01	1	0.001529	0.005787	0.001476	0.00377	0.000990
2	0.01	2	0.001902	0.007204	0.001768	0.00459	0.001214
3	0.04	1	0.002620	0.009924	0.002921	0.00377	0.000996
4	0.04	2	0.004047	0.015330	0.003675	0.00459	0.001214
5	0.01756	1.1	0.002062	0.007811	0.001890	0.00392	0.001034
6	0.049	0.52	0.001023	0.003875	0.001211	0.00283	0.000751
7	0.07743	2.36	0.006236	0.023621	0.005680	0.00471	0.001243
8	0.0153	2.21	0.007190	0.027340	0.008370	0.00469	0.001238

Betrachten wir erst die Versuche 1 und 2, in denen die Lösungen in bezug auf Kupferhydroxyd 0.01 äq. und in bezug auf Ammoniak 1 resp. 2 normal sind, und zwar soll die erste Lösung I, die zweite II bezeichnet sein. Wenn wir nun annehmen, daß dieselbe Kupferammoniakbase sowohl bei 1 norm., als auch bei 2 norm. NH₃ in der Lösung vorhanden wäre, so sollte der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten der Lösungen II und I höchstens ebenso groß sein, wie der von 2 norm. und 1 norm. Ammoniaklösungen. Die in der Lösung befindlichen Basen müssen aber sich noch isohydrisch beeinflussen und zwar wahrscheinlich in der Richtung, daß die OH-Ionen der NH₃ durch die Kupferammoniakbasen zurückgedrängt werden. Also wird die OH-Ionenkonzentration in den beiden Lösungen I und II herabgesetzt und infolgedessen sollte *k* (Lösung

¹ Vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

² l. c.

II) — k (Lösung I) kleiner sein, als der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 .

Nun ist aber im Gegenteil k (Lösung II) — k (Lösung I) größer, als der Unterschied der Gewichtskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 . Dabei ist noch zu bemerken, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten von NH_3 erheblich größer sind als die beobachteten¹, so daß der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 in Wirklichkeit noch kleiner wäre.

Wir sehen also, daß mit zunehmendem NH_3 -Gehalt die Hydroxyionen-Konzentration erheblich gewachsen ist. Dieses Verhalten bestätigt die bei den Leitfähigkeitsmessungen ausgesprochene Annahme, daß die rasche Zunahme der Leitfähigkeit bei zunehmendem NH_3 -Gehalt, trotz der Vergrößerung der inneren Reibung darauf beruhen muß, daß eine oder einige stärker dissoziierte NH_3 -Basen gebildet werden. Betrachten wir die Leitfähigkeiten in den Versuchen 1 und 2, so sehen wir, daß sie mit zunehmendem NH_3 -Gehalt nicht ganz so rasch wachsen wie die Geschwindigkeitskonstanten. Dieses Verhalten hat wohl seinen Grund in der inneren Reibung der Lösung.

Ganz dasselbe Verhalten, wie die Versuche 1 und 2, zeigen auch die Versuche 3 und 4. Wir haben schon früher bemerkt, daß die Zunahme der Leitfähigkeit von 1 bis 2 normal NH_3 in einer Kupferhydroxyd-Ammoniaklösung von 0.04 äq. Kupfer viel größer ist, als in einer 0.01 äq. Kupferlösung. Es war deshalb auch zu erwarten, daß die OH-Ionenkonzentration, also auch die Geschwindigkeitskonstante, im ersten Falle viel rascher steigt, als im zweiten. Wenn wir die Tabelle betrachten, so bemerken wir, daß es wirklich so ist. Doch dürfte wohl die Geschwindigkeitskonstante für (0.04 äq. Cu + 1 n. NH_3) zu klein ausgefallen sein.

Es ist vielleicht auffallend, daß in den Versuchen 5, 6 und 7 die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten so klein sind, obwohl die Konzentration des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ relativ groß ist; doch ist zu bemerken, daß alle diese Lösungen ziemlich konzentriert in bezug auf Kupfer sind, also NH_3 in ihnen nur in kleinem Überschuss vorhanden ist. Wenn wir die Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kupfer und zunehmendem NH_3 -Gehalt betrachten, so bemerken wir in Übereinstimmung mit den erhaltenen kleinen OH-Ionenkonzentrationen, daß die Leitfähigkeiten in diesen Punkten relativ sehr klein sind, um

¹ Vergl. KOELICHEN.

dann mit zunehmendem NH_3 -Gehalt mindestens im Anfang sehr rasch zu steigen.

Da somit die dilatometrischen Messungen im ammoniakalischen Lösungen nur einen qualitativen, aber keinen quantitativen Maßstab für die Konzentration der OH-Ionen geben, habe ich solche Messungen mit den anderen Metallammoniakbasen nicht ausgeführt.

Nur ein Versuch mit $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ ist noch gemacht worden und folgt hierunter:

Tabelle 34.

$\text{Zn}(\text{OH})_2 = 0.234$ äqn.; $\text{NH}_3 = 2.36$ norm.

t in Minuten	Zahl der Teilstriche	k
5	50	0.00352
10	98	0.00352
20	189	0.00353
30	266	0.00343
40	337	0.00338
50	405	0.00337
62	478	0.00335
70	524	0.00334
81	579	0.00330
∞	1259	
		0.00342

Der kleine Wert der Geschwindigkeitskonstanten zeigt wie wenig OH-Ionen in der Lösung vorhanden sind, wie schwach also die gebildete Zinkammoniakbase ist, in Bestätigung dessen, was wir auch schon bei den Leitfähigkeitsmessungen gesehen haben.

V. Löslichkeitsversuche.

Um weiteren Aufschluß über die Konstitution der Metallammoniakbasen zu bekommen, habe ich Löslichkeitsversuche mit den Hydroxyden von Kupfer, Nickel, Kadmium und Zink in Ammoniak ausgeführt.

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Zuerst wurde aus einer Kupferammoniumsulfatlösung gefälltes reines Kupferhydroxyd in feuchtem Zustande in eine bekannte Ammoniaklösung gebracht und bei 25° geschüttelt. Sobald das

überschüssige Hydroxyd am Boden sich abgesetzt hatte, wurde eine bestimmte Menge von der klaren Lösung abpipettiert und das Kupfer elektrolytisch nach der üblichen Weise bestimmt. Es zeigte sich jedoch bald, daß zwei auf ganz ähnliche Weise bereitete Kupferhydroxydpräparate eine verschiedene Löslichkeit in Ammoniak hatten, was sicherlich so zu deuten ist, daß die Niederschläge wechselnde Mischungen von mehreren Modifikationen mit verschiedener Löslichkeit sind.

In folgender Tabelle sind einige Löslichkeitszahlen von einem so dargestellten Kupferhydroxydpräparat in Ammoniak angegeben.

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 35.

Temperatur in °	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.
25	2.63	3.05	0.096
25	2	2.12	0.067
25	1.32	1.08	0.034

Versuchen wir nun mit Hilfe dieser Zahlen die Konstanten, welche einen Aufschluß über die Konstitution der komplexen Kationen geben könnten, zu berechnen, so sehen wir bald, daß keine solchen zu erhalten sind. Dies beruht sicherlich darauf, daß wir in den Lösungen keinen einheitlichen Bodenkörper haben, also in der Gleichung

$$(\text{Cu}^{++}).(\text{OH})^2 = L$$

das Löslichkeitsprodukt L nicht konstant ist.

Um verschiedene Kupferhydroxyd-Modifikationen in dem Bodenkörper zu vermeiden, habe ich weitere Löslichkeitsversuche durch Austreiben des Ammoniaks aus einer Kupferammoniaklösung ausgeführt. Die Kupferammoniaklösung wurde in einen konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht und evakuiert. Der Exsikkator befand sich in einem Thermostaten von 25° C. Sobald Kupferhydroxyd ausgefallen war, wurde die Lösung, um eventuelle Konzentrationsveränderungen zu vermeiden, noch umgerührt. Wenn nach kurzer Zeit der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde eine bestimmte Menge von der Lösung zur Analyse genommen. Dann wurde weiter evakuiert und nach einiger Zeit dieselbe Operation

wiederholt. Die Ammoniakkonzentration der Lösung wurde nach Verdünnen mit Wasser in einer Probe direkt titriert, in einer zweiten Probe erst, nachdem das Kupfer durch Aluminiumspähne ausgeschieden und die Lösung farblos geworden war.

Da das auf diese Weise ausgeschiedene Kupferhydroxyd ganz kristallinisch ist, war anzunehmen, daß mindestens der aus derselben Lösung ausgefallene Niederschlag nur eine Modifikation darstelle. In folgenden Tabellen sind zwei so ausgeführte Löslichkeitsversuchsreihen zusammengestellt:

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 36.

Temperatur	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	2.540	6.26	0.197	11.2
25	1.965	6.28	0.166	11.2
25	1.280	4.13	0.129	11.8
25	0.973	3.36	0.106	11.6
25	0.870	3.08	0.097	11.5
25	0.540	2.36	0.074	12.3
25	0.391	2.04	0.064	13.5

Tabelle 37.

Temperatur	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	3.176	8.06	0.253	12.4
25	2.070	5.72	0.180	11.8
25	1.272	4.75	0.149	13.8
25	0.451	2.54	0.080	15.4
25	0.320	2.13	0.067	16.6

Wenn wir die aus diesen Zahlen entnommenen Löslichkeitskurven (Fig. 7) betrachten, so bemerken wir, daß die beiden Kurven nicht zusammenfallen, was wohl, darauf beruht, daß nicht dieselben Hydroxydmodifikationen in den beiden Lösungen ausgefallen sind. Doch zeigen die beiden Kurven II und III, welche viel höher laufen als die Löslichkeitskurve I, einen übereinstimmenden Verlauf.

Wenn wir in einer Kupferhydroxydammoniaklösung einen ein-

heitlichen Bodenkörper haben, bekommen wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned} \text{Cu}^{++}(\text{OH}')^2 &= L \\ \text{Cu}^{++}(\text{NH}_3)^n &= k c \end{aligned} \quad \text{also} \quad \frac{(\text{OH}')^2}{(\text{NH}_3)^n} = \frac{L}{k c}$$

wo L das Löslichkeitsprodukt, c die Kupferkonzentration und k eine Konstante ist.

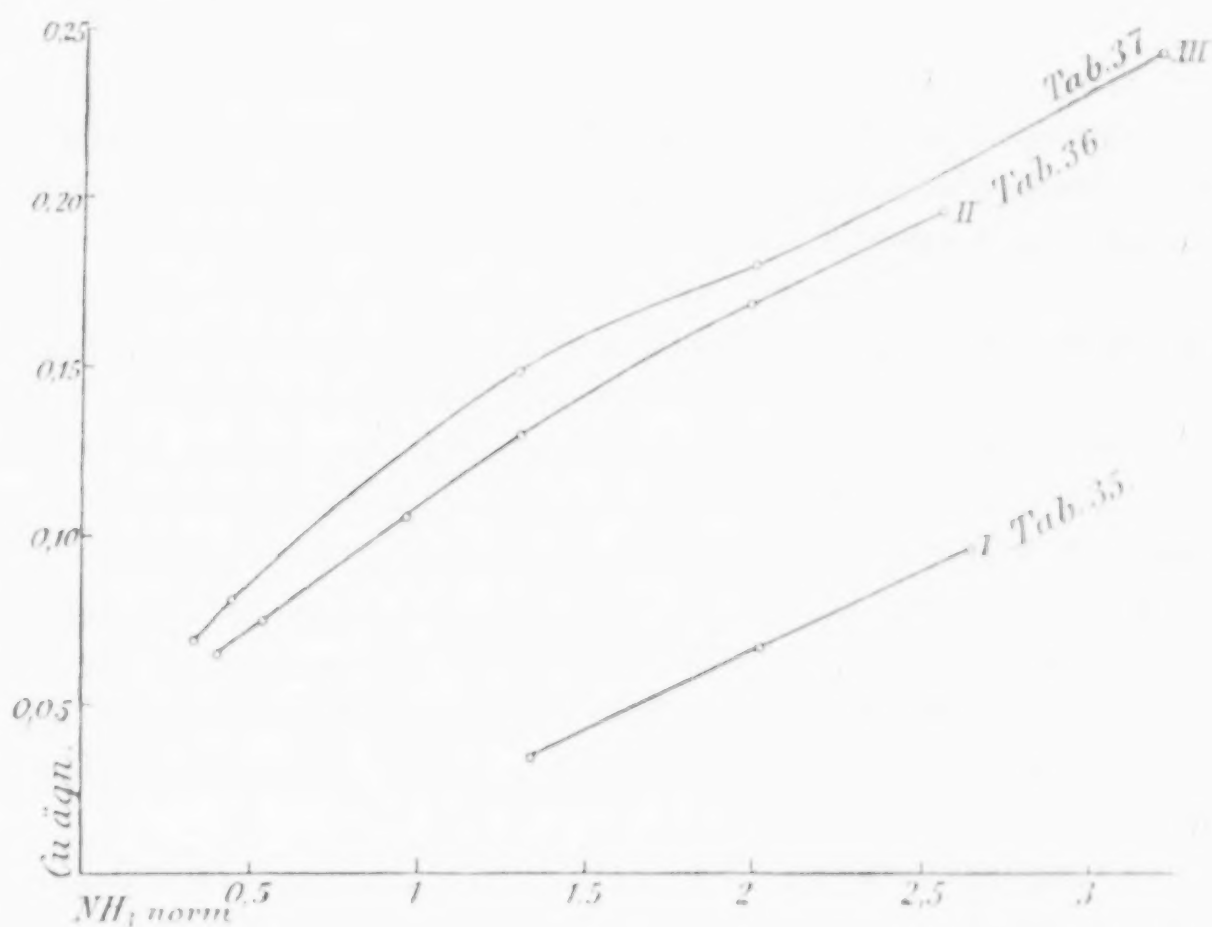


Fig. 7.

Weil praktisch alles Kupfer im Komplex gebunden ist, bekommt man

$$\text{OH}' = 2 c$$

somit von obiger Gleichung

$$c = K(\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}},$$

wo $K = \sqrt[3]{\frac{L}{4k}}$ ist und schließlich

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}}}.$$

Wir haben früher erwähnt, daß DAWSON und MC CRAE¹ durch Untersuchungen über die Verteilung des NH₃ zwischen ammonia-

¹ l. c.

kalischen Kupferoxydlösungen und Chloroform zu dem Schluss gelangt sind, daß jedes Atom Kupfer 2 NH_3 zum komplexen Kation bindet.

Wenn nun der Wert $n = 2$ in der obigen Formel eingesetzt wird, bekommen wir für die Berechnung der Konstante

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)^2}$$

Wie man in den Tabellen 36 und 37 sieht, stimmen die mit Hilfe dieser Formel berechneten Konstanten K genügend gut miteinander, und zwar in Tabelle 36 besser als in Tabelle 37.

In kleineren Kupfer und NH_3 -Konzentrationen werden die Konstanten größer, was vielleicht darauf beruhen könnte, daß die Analysenfehler hier mehr ins Gewicht fallen.

Aus den Löslichkeitsversuchen ist also der Schluss zu ziehen, daß zum mindesten bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß jedes Atom Kupfer 2 NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Die Resultate stehen in vollkommener Übereinstimmung mit denen von DAWSON und MC CRAE. Auch die genannten Forscher haben bei ihren Untersuchungen Kupferammoniaklösungen angewendet, welche in bezug auf Kupfer relativ konzentriert gewesen sind.

Es ist deshalb ziemlich sicher, daß die nach Leitfähigkeits- und Hydroxylionenmessungen in den kleinen NH_3 -Konzentrationen existierenden schwachen Basen die Formel $\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_{2m}(\text{OH})_{2m}$ haben.

Wir haben früher die Ansicht ausgesprochen, daß die bei größerem NH_3 -Überschuß nach den Leitfähigkeitsmessungen existierenden stärkeren Basen auch NH_3 -reicher, als die in kleinen NH_3 -Konzentrationen befindlichen schwächeren Basen wären. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ mit konstantem Kupfer- und wachsendem NH_3 -Gehalt mit denen von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ gibt auch Anlaß, anzunehmen, daß die stärkeren Kupferammoniakbasen ähnlich wie Kupferammoniumsulfat gebaut sind, also, daß jedes Atom Kupfer 4 NH_3 bindet. Es wäre sehr interessant, diese Annahme experimentell zu prüfen.

Leider fehlen uns jedoch sichere Methoden dazu. Denn nachdem bei den Untersuchungen über Konzentrationsketten keine konstanten Potentiale zu bekommen waren, sind wohl die einzigen Messungen, welche einen Aufschluß hierüber geben könnten, entweder die NH_3 -

Partialdruckbestimmungen oder auch die Verteilungsversuche des NH_3 , wie sie von DAWSON und MC CRAE ausgeführt sind. Aber wir müssen bedenken, daß bei so großem NH_3 -Überschuß die beiden Methoden sehr ungenaue Werte geben würden, aus welchen nicht viel zu schließen wäre.

Löslichkeitsversuche von Nickhydroxyd in Ammoniak.

Das Nickelhydroxyd wurde in der früher beschriebenen Weise aus einer Nickelammoniumnitratlösung mittels Natronlauge gefällt, in feuchtem Zustande in NH_3 von bestimmtem Gehalte gebracht und bei 25° geschüttelt. Das Nickel wurde wie gewöhnlich elektrolytisch bestimmt.

In folgender Tabelle sind einige so ausgeführte Löslichkeitsversuche zusammengestellt:

Löslichkeitsversuche von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 38.

Temperatur	NH_3 norm.	Ni g pro l	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ äqn.
25°	1	0.084	0.00287
25	2	0.170	0.00579
25	3	0.257	0.00875
25	4	0.360	0.01227

Weil sicherlich mehrere Modifikationen in dem Bodenkörper vorhanden sind, lassen sich aus den erhaltenen Zahlen keine Konstanten berechnen.

Da der in diesen Versuchen angewendete Niederschlag einige Zeit unter Wasser gestanden und die Metallhydroxyde bekanntlich mit dem Alter überhaupt unlöslicher werden, ist es erklärlich, weshalb die erhaltenen Löslichkeiten so klein sind.

Um verschiedene Modifikationen gleichzeitig in dem Bodenkörper zu vermeiden, habe ich denselben Weg wie beim Kupfer angewendet. Aus einer NH_3 -reicheren Nickelhydroxydlösung wurde NH_3 so lange ausgetrieben, bis Nickelhydroxyd ausfiel, und die gesättigte Lösung analysiert. Die auf solche Weise erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 39 angegeben.

Löslichkeitsversuche von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 39.

Temperatur	NH ₃ norm.	Ni g pro l	Ni(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	4.911	2.580	0.0879	1.11
25	3.9	1.780	0.0607	1.10
25	2.101	0.835	0.0284	1.09
25	0.602	0.158	0.0054	1.09

Man sieht sofort, daß die erhaltenen Zahlen viel höher sind, als die in der Tabelle 38 angegebenen. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese Zahlen in keinem Falle die größte Löslichkeit des Ni(OH)₂ in NH₃ darstellen. Denn ganz ähnlich wie beim Kupfer bekommt man auch hier verschiedene Löslichkeitskurven, je nach der Modifikation, die den Bodenkörper bildet.¹

Wenn wir nun in allen Lösungen dasselbe Nickelhydroxyd als Bodenkörper haben, bekommen wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{++} \cdot (\text{OH})^2 &= L \\ \text{Ni}^{++} \cdot (\text{NH}_3)^n &= k c \end{aligned} \quad \text{also} \quad \frac{(\text{OH})^2}{(\text{NH}_3)^n} = \frac{L}{k c},$$

wovon

$$c = K(\text{NH}_3)_3^n \quad \text{und} \quad K = c : (\text{NH}_3)_3^n.$$

KONOWALOW² sowie DAWSON und MC CRAE² haben gezeigt, daß in ammoniakalischen Nickelsalzlösungen jedes Atom Nickel wahrscheinlich 4NH₃ bindet. Wenn wir nun annehmen, daß die freien Nickelammoniakbasen ähnlich wie die ihnen entsprechenden Salze konstituiert sind, müssen wir in der Formel für n den Wert 4 einsetzen und bekommen also

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)_3^4}.$$

Ich habe mit Hilfe dieser Formel aus den in der Tabelle 39 befindlichen Zahlen die Konstanten berechnet. Wir bemerken, daß sie genügend gut miteinander übereinstimmen. Dem komplexen Nickelammoniakhydroxyd kommt also sehr wahrscheinlich die Formel Ni_m(NH₃)_{4m}(OH)_{2m} zu.

¹ Vergl. STARCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3840.

² l. c.

Die bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß existierenden Nickelammoniakbasen sind also anders gebaut als die entsprechenden Kupferammoniakbasen. Das steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen. Denn bei Nickelammoniaklösungen geben die Leitfähigkeitszahlen keinen Anlaß anzunehmen, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere und wahrscheinlich dann auch NH_3 -ärmere Basen in der Lösung vorhanden wären.

Löslichkeitsversuche von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Ganz ähnlich wie beim Kupfer und Nickel ist es sehr schwer, einheitliche Kadmiumhydroxydniederschläge zu bekommen.¹ Wenn ich aus Kadmiumnitratlösung gefälltes Hydroxyd in feuchtem Zustande in NH_3 löste, bekam ich Löslichkeitswerte, welche ebenso wie beim Kupfer keinen Aufschluß über die Komplexbildung geben konnten.

Um nur eine Hydroxydmodifikation in dem Bodenkörper zu bekommen, habe ich wieder denselben Weg, wie beim Kupfer und Nickel, ein wenig modifiziert angewendet. Aus einer Kadmiumhydroxydammoniaklösung wurde NH_3 so lange ausgetrieben, bis reichlich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen war. Weil das so ausgeschiedene Kadmiumhydroxyd ganz kristallinisch ist, war anzunehmen, daß nur eine beständige Modifikation als Bodenkörper vorhanden war. Nachdem der NH_3 -Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt war, wurde eine gewisse Menge davon mit einem Teil des Niederschlages abpipettiert, auf ein bekanntes Volumen mit Wasser aufgefüllt und bei 25°C in einem Thermostaten geschüttelt. Die NH_3 -Konzentration der Lösungen war also vorher schon bekannt; der Kadmiumgehalt wurde wie früher durch Analyse als Oxyd bestimmt.

Die erhaltenen Löslichkeitszahlen sind in der Tabelle angegeben.

Löslichkeitsversuche von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 40.

Temperatur	NH_3 norm.	CdO g pro l	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ äqn.	100 K
25°	0.5	0.24	0.00374	0.95
25	1	0.62	0.00966	0.99
25	1.8	1.33	0.02075	0.99
25	4.6	4.92	0.07670	1.05

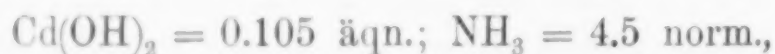
¹ Vergl. EULER, l. c.

Ganz ähnlich wie beim Nickel bekommen wir für die Berechnung mit $n = 4$ die in der Tabelle angegebenen Konstanten K , die genügend miteinander übereinstimmen. Die Löslichkeitsversuche bestätigen also die Potentialmessungen, nach welchen jedes Atom Kadmium 4 Molekeln NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Es ist noch zu bemerken, daß wir bei den Potentialmessungen einen relativ großen Überschuß von NH_3 gehabt haben, während derselbe in den Löslichkeitsversuchen relativ klein ist. Wir sehen also, daß sowohl bei kleinerem wie bei größerem NH_3 -Überschuß dieselbe Kadmiumammoniakbase in der Lösung existiert. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen, welche keinen Anlaß anzunehmen geben, daß bei konstantem Kadmiumgehalt in kleinen NH_3 -Konzentrationen schwächere, NH_3 -ärmere Basen in der Lösung existieren würden.

Zu den Löslichkeitszahlen des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in der Tabelle 40 ist noch zu bemerken, daß sie natürlich nur die Löslichkeit dieser Kadmiumhydroxydmodifikation darstellen. Ganz wie beim Kupfer und Nickel bekommt man auch hier je nach der Modifikation des Hydroxyds verschiedene Löslichkeitskurven.

Um das zu illustrieren, gebe ich einen bei 25° durch Evakuieren erhaltenen Löslichkeitswert an:



welcher erheblich größer ist, als der aus unseren Tabellen entnommene.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Das Zinkhydroxyd, welches bei diesen Versuchen erst zur Anwendung kam, ist aus verdünnter Zinksulfatlösung mit einer berechneten Menge Baryumhydrat gefällt und gewaschen, wie früher beschrieben worden ist. In feuchtem Zustande wurde der Niederschlag, welcher neben Zinkhydroxyd also auch Baryumsulfat enthielt, mit NH_3 extrahiert und die klare Flüssigkeit dann in ähnlicher Weise wie beim Kupfer in einem Vakuumexsikkator bei 25° behandelt. Das Zinkhydroxyd scheidet sich kristallinisch aus. Die auf diese Weise erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 41 angegeben.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 41.

Temperatur	NH ₃ norm.	ZnO g pro l	Zn(OH) ₂ äqn.
25°	1.287	7.28	0.1789
25	0.825	3.84	0.0944
25	0.311	0.85	0.0210

Ähnliche Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak hat schon früher W. HERZ¹ gemacht. Er hat das Zinkhydroxyd aus einer Zinksulfatlösung mit Ammoniak gefällt und bei 20° geschüttelt. Ein Vergleich der von HERZ angegebenen Löslichkeiten mit denen von mir gefundenen zeigt, daß die letztgenannten erheblich niedriger sind, obwohl man, wie beim Kupfer, durch Behandlung der Zinkhydroxydlösung in NH₃ höhere Werte bekommen sollte. HERZ² hat auch nachher bemerkt, daß die von ihm angewendeten Zinkhydroxydpräparate basische Zinksulfate enthielten. Später hat EULER³ Löslichkeitsversuche mit Zinkhydroxyd, welches aus Zinknitrat bereitet war, ausgeführt. Die von EULER erhaltenen Löslichkeitswerte sind erheblich kleiner als die von HERZ und als die meinen.

Weil wahrscheinlich auch das von mir aus Sulfat dargestellte Zinkhydroxyd etwas basisches Sulfat enthalten hat, habe ich noch Löslichkeitsversuche mit einem aus Nitratlösung ausgefällten Zinkhydroxyd ausgeführt. Das gefällte Zinkhydroxyd wurde in feuchtem Zustande in NH₃ gebracht und bei 25° C. geschüttelt. Wie früher, wurde auch hier der Zinkgehalt der Lösungen als Oxyd bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 42 zusammengestellt.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 42.

Temperatur	NH ₃ norm.	ZnO g pro l	Zn(OH) ₂ äqn.
25°	0.321	0.34	0.0084
25	0.643	0.845	0.0209
25	1.215	2.70	0.0663
25	1.928	5.07	0.1244
25	2.570	7.01	0.1722
25	3.213	10.16	0.2496

¹ Z. anorg. Chem. 30 (1902), 280.² Z. anorg. Chem. 31 (1902), 357.³ l. c.

Des besseren Vergleichs wegen habe ich die Löslichkeitskurven von HERZ, EULER und mir selbst in Fig. 8 aufgetragen.

Wir bemerken, daß die von mir gefundene Löslichkeitskurve des aus Nitrat bereiteten Zinkhydroxyds noch niedrigere Löslichkeiten zeigt als die von EULER. Die abweichenden Löslichkeiten

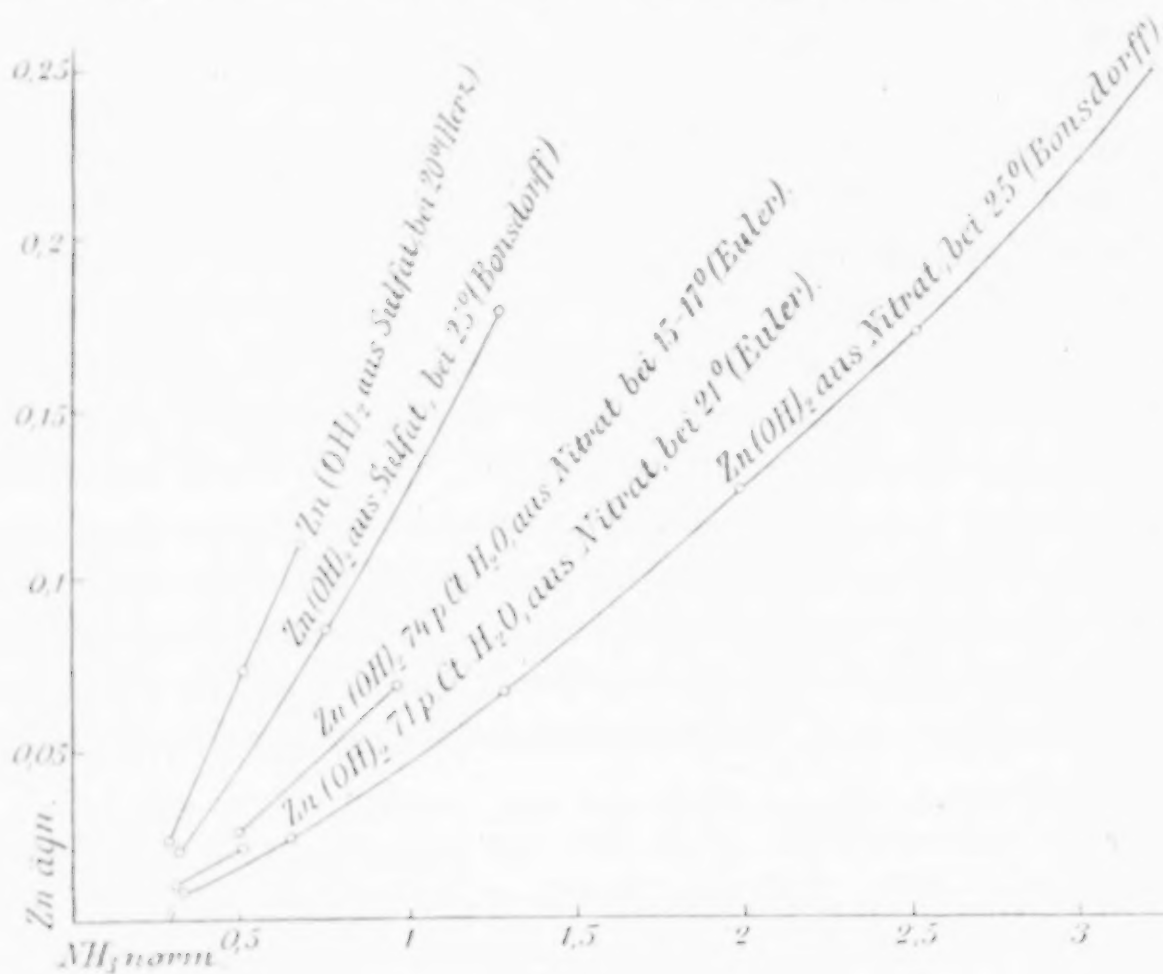


Fig. 8.

beruhen sicherlich auf dem Vorhandensein verschiedener Zinkhydroxydmodifikationen, wie die Zahlen von EULER auch deutlich zeigen.

Obwohl die viel größeren Löslichkeitswerte des aus Zinksulfat bereiteten Hydroxyds vielleicht zum Teil von basischen Sulfaten herrühren, glaube ich doch, daß auch die verschiedenen Hydroxydmodifikationen hierbei eine große Rolle spielen.

Aus den erhaltenen Löslichkeitszahlen ergibt sich keine Konstante, welche einer einfachen Komplexbildung entsprechen würde, sicherlich deshalb, weil die Niederschläge Mischungen von verschiedenen Modifikationen sind.

Zusammenfassung der Resultate.

Durch Potentialmessungen nach der Methode von BODLÄNDER wurde gefunden, daß das komplexe Kation des Kadmiumammoniak-

hydroxyds nach der Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}$ zusammengesetzt ist. Durch ähnliche Messungen ergab sich für das Kation des Zinkammoniakhydroxyds die Formel $\text{Zn}_m(\text{NH}_3)_{3m}$.

Beim Kupfer und Nickel konnten keine konstanten Potentiale erreicht werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Kupferhydroxyd in NH_3 ergeben, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen eine oder mehrere schwächere Kupferammoniakbasen in der Lösung vorhanden sind. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven von Kupferhydroxyd + Ammoniak mit den entsprechenden Kurven von Baryumhydroxyd + Ammoniak deuten an, daß von 3—4 norm. Ammoniak ab, eine stärkere Kupferammoniakbase in der Lösung vorherrscht. Wahrscheinlich ist die Zahl der gebundenen NH_3 -Molekeln bei der stärkeren Base größer als bei den schwächeren und zwar gibt ein Vergleich der Kupferhydroxyd-Ammoniaklösungen mit den entsprechenden Lösungen von Kupfersulfat Anlaß anzunehmen, daß die Zahl der gebundenen NH_3 -Molekeln in der stärkeren Base 4 ist.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Nickel-, Kadmiumhydroxyd- und Silberoxyd in Ammoniak zeigen, daß sie mit NH_3 starke Basen bilden.

Aus den Leitfähigkeitszahlen von Zinkhydroxyd in NH_3 ist zu schließen, daß $\text{Zn}(\text{OH})_2$ im Gegensatz zum Kadmium sehr schwache Ammoniakbasen bildet.

Die Messungen der Hydroxylionenkonzentrationen nach der Methode von KOELICHEN bestätigen das Resultat der Leitfähigkeitsmessungen, daß bei kleinen NH_3 -Konzentrationen schwächere Kupferammoniakbasen als bei größerem NH_3 -Gehalt in der Lösung vorhanden sind. Auch bestätigt die kleine OH^- -Ionenkonzentration bei Zinkammoniakhydroxyd die gefundenen kleinen Leitfähigkeitswerte.

Die Löslichkeitsversuche von Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkhydroxyd in NH_3 zeigen, daß die genannten Hydroxyde sehr leicht Veränderungen erleiden, weshalb es sehr schwer ist, definierbare Modifikationen zu bekommen.

Doch gelang es, beim Kupfer-, Nickel- und Kadmiumhydroxyd solche zu erhalten. Die aus diesen Löslichkeitszahlen berechneten Konstanten zeigen, daß bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß jedes Atom Kupfer 2 NH_3 bindet, während ein Atom Kadmium oder Nickel je 4 NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Demnach sind also die komplexen Kupferammoniakbasen bei

kleinem Überschufs von NH_3 nach der Formel $\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_{2m}(\text{OH})_{2m}$ zusammengesetzt, während den Nickel- und Kadmiumammoniakbasen bei allen NH_3 -Konzentrationen die Formeln $\text{Ni}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$ resp. $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$ zukommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1902—1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Vorsteher der anorganischen physikalisch-chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. R. ABEGG, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets gern zuerteilte Interesse, sowie für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Anorganische und physikalisch-chemische Abt. des Chemischen Universitätslaboratoriums.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1904.

Gleichgewichte zwischen Silbersalzen.

Von

RICHARD LUCAS.

Das Untersuchungsgebiet der komplexen Verbindungen ist in den letzten Jahren bedeutend erweitert worden. Um die Gesetze zu erkennen, die für Bildung und Zerfall dieser wichtigen und großen Klasse von Verbindungen maßgebend sind, mußten zunächst exakte Untersuchungsmethoden ermittelt werden, welche die Zusammensetzung der in Lösung existierenden Verbindungen klarstellten, sowie die Beständigkeitsbedingung rechnerisch verfolgen ließen. Heute stehen für diese Feststellung vorzugsweise zwei Methoden¹ zu Gebote, erstens die Messung von Kontrationsketten von Lösungen der komplexen Verbindungen bei Gegenwart eines Überschusses der leichtlöslichen Komponente der Komplexe in der Lösung, z. B. von Lösungen von Kaliumsilbercyanid in Gegenwart von freiem Cyankalium mit Silberelektroden und andererseits die Bestimmung der Löslichkeit eines für sich in Wasser praktisch unlöslichen Stoffes in Lösungen des Stoffes, mit dem der erste eine komplexe Verbindung bildet, z. B. von Chlorsilber in Ammoniak. Das gebräuchlichste Verfahren der Löslichkeitsmessung von in Wasser schwer löslichen Stoffen ist jedenfalls die von KOHLRAUSCH und seinen Schülern zu einem sehr hohen Grade von Genauigkeit ausgearbeitete Methode der Leitfähigkeitsmessung. Eine große Anzahl schwerlöslicher Stoffe ist nach dieser Methode bereits untersucht worden und erst neuerdings hat W. BÖTTGER² durch Untersuchung schwerlöslicher Calcium-, Silber-, Thallium-, sowie Bleiverbindungen einen weiteren wichtigen

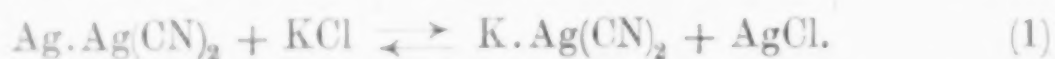
¹ Vergl. BODLÄNDER, Die Untersuchung der komplexen Verbindungen. Festschrift für R. DEDEKIND, Braunschweig 1901.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 558.

Z. anorg. Chem. Bd. 41.

Beitrag geliefert. Es erscheint jedoch von Interesse, die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen eruierten Daten auf ihre Richtigkeit vermittlems anderer davon unabhängiger Methoden zu prüfen. Es lag dafür um so mehr Veranlassung vor, als in der kürzlich von BODLÄNDER und EBERLEIN¹ angestellten Untersuchung über komplexe Silbersalze der von BÖTTGER aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Wert für die Löslichkeit des Silbersilbercyanids verschiedenen Berechnungen zugrunde gelegt werden mußte. Die vorliegende Arbeit schließt sich an die BODLÄNDER-EBERLEINSche Untersuchungen an und behandelt im wesentlichen die Löslichkeit des Silbersilbercyanids, des Schwefelsilbers sowie sich hieran anschließende Folgerungen. Zugleich bot sich Gelegenheit, der anläßlich einer anderen Untersuchung² aufgestellten Frage näher zu treten, welche Zusammensetzung das durch Auflösen von Silbersilbercyanid in Ammoniak entstehende komplexe Salz besitzt. Die Versuche deuten darauf hin, daß das Salz nicht, wie zu erwarten war, die Formel $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ besitzt, vielmehr als AgCNNH_3 in Lösung existiert.

Wird Chlorkalium mit Cyansilber geschüttelt, so bildet sich das komplexe Kaliumsilbercyanid und festes Chlorsilber scheidet sich aus. Die Umsetzung erfolgt fast momentan, wie sich an der Färbung des lichtempfindlichen Chlorsilbers leicht beobachten läßt. Wird umgekehrt Kaliumsilbercyanid mit Chlorsilber geschüttelt, so bildet sich Chlorkalium und Cyansilber scheidet sich aus. Wir haben es hier also, wie COHEN³ gezeigt hat, mit einem reversiblen Vorgange zu tun, die Umsetzung läßt sich darstellen durch die Gleichung:



Da Chlorsilber und Cyansilber als Bodenkörper auftreten, so sind ihre aktiven Massen konstant und es gelten für die Ionenkonzentrationen die beiden Beziehungen:

$$[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = K_1 \quad (2)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_2 \quad (3)$$

Hierbei sind K_1 , K_2 die Löslichkeitsprodukte der beiden Bodenkörper. Gleichgewicht muß eintreten, wenn die Bedingung erfüllt ist:

¹ *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 197—240.

² BODLÄNDER und FITTIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 597—612.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1898), 61.

$$[\text{Ag}]' = \frac{K_1}{[\text{Ag}(\text{CN})_2']} = \frac{K_2}{[\text{Cl}]'}, \text{ d. h. es mu\ss sein:}$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2']}{[\text{Cl}]'} = \frac{K_1}{K_2} = \text{konst.} = K_1. \quad (4)$$

Um den Wert von K zu ermitteln, wurde nun folgenderma\ssen vorgegangen: Es wurde $\frac{1}{10} n$, bzw. $\frac{2}{10} n$ KCl-Lösung mit Cyansilber 1—2 Tage geschüttelt, die Lösung sodann rasch abfiltriert, eine bestimmte Flüssigkeitsmenge abgehebert und mit Na_2S -Lösung versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber wurde nach Klärung der Flüssigkeit abfiltriert, ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wurde die gebildete Silbernitratlösung mit eingestellter Rhodanammonlösung titriert. Bei den später zu besprechenden Umsetzungen war die Behandlung eine analoge. Das Schütteln sämtlicher Lösungen geschah im Thermostaten bei 25° . Da einem Molekül Rhodanammon ein Molekül des gebildeten Kaliumsilbercyanids entspricht, so läßt sich, wie ein Beispiel zeigen möge, die gebildete Kaliumsilbercyanidmenge (D) und somit auch der K -Wert leicht berechnen. Es wurde eine $0.2038 n$ KCl-Lösung mit Cyansilber als Bodenkörper geschüttelt, 400 ccm Flüssigkeit abgehebert und sodann 41.75 ccm einer $0.04975 n$ Rhodanammonlösung zur Titration gebraucht. Es ist somit, da

$$D = \frac{41.75 \cdot 0.04975}{400} = 0.00519 \text{ ist, nach Gleichung 4.}$$

$$K_1 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2']}{[\text{Cl}]'} = \frac{0.00519}{0.2038 - 0.00519} = 0.0264.$$

Dieser Wert K_1 , das Verhältniß der Löslichkeitsprodukte des Cyan- und Chlorsilbers, mu\ss, von welcher Seite der Gleichung (1) und welcher Konzentration man ausgehen möge, stets denselben Wert ergeben. Kennt man nun das Löslichkeitsprodukt des einen schwerlöslichen Salzes, so läßt sich vermittels des K_1 -Wertes das des anderen bestimmen.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige der erhaltenen Daten zusammengestellt. Bei diesen sowie bei den nachfolgenden Versuchen wurde der Gleichgewichtszustand von beiden Seiten erreicht (vergl. dritte Horizontalreihe).

Tabelle I.

Angew. Lösung in cem	KCl normal	KAg(CN) ₂ normal	Titer der Rhodan- lösung	Gebraucht an Rhodanlösg. in cem	D	K _i
200	0.0973	—	0.05083	9.85	0.00250	0.0264
400	0.2038	—	0.04975	41.75	0.00519	0.0261
100	—	0.101	0.05083	4.90	0.00249	0.0257

Als Mittelwert ergibt sich $K = 0.0260$. Nach THIEL¹ ist die Löslichkeit des Chlorsilbers bei $25^{\circ} = [1.41 \cdot 10^{-5}]$. Somit ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Cyansilbers:

$K_{\text{Ag} \cdot \text{AgCN}} = 0.0260 [1.41 \cdot 10^{-5}]^2 = 5.23 \cdot 10^{-12}$ und für die Löslichkeit (L) selbst:

$$L_{\text{Ag} \cdot \text{Ag(CN)}_2} = \sqrt{K_{\text{Ag} \cdot \text{Ag(CN)}_2}} = 2.27 \cdot 10^{-6}.$$

Eine weitere Kontrolle des für die Löslichkeit des Cyansilbers erhaltenen Wertes erhalten wir, wenn wir statt des Chlorkaliums und Chlorsilbers, Bromkalium, bzw. Bromsilber anwenden. Die Umsetzung erfolgt dann entsprechend der Gleichung (1) nach dem Schema:



Da Cyansilber und Bromsilber Bodenkörper sind, so folgt:

$$K_{\text{II}} = \frac{K_{\text{Ag} \cdot \text{Ag(CN)}_2}}{K_{\text{AgBr}}} = \frac{\text{Ag(CN)}_2'}{\text{Br}'} = \text{konst.}$$

und wir können in analoger Weise K_{II} , das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte des Cyan- und Bromsilbers bestimmen und dadurch vermittels des für Bromsilber auf anderem Wege ermittelten Wertes unabhängig einen zweiten Wert für die Löslichkeit des Cyansilbers ermitteln. Die gewonnenen Daten finden sich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

(S. Tabelle II, S. 197.)

Als Mittelwert für die Konstante K_{II} ergibt sich der Wert 7.31. Nach THIEL² ist die Löslichkeit des Bromsilbers $8.1 \cdot 10^{-7}$. Dann

¹ Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren. Dissertation, Giessen 1900.

² l. c.

Tabelle II.

KBr	KAg(CN) ₂	Angew. Lösung in ccm	Titer der Rhodan- lösung	Gebraucht an Rhodanlösg. in ccm	D	K _{II}
0.10375	—	50	0.05083	89.35	0.09084	7.04
0.0515	—	50	0.05083	44.95	0.04570	7.88
—	0.050	25	0.0104	105.45	0.04387	7.16

ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Cyansilbers der Wert:

$$K_{\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2} = 7.31 \cdot [8.1 \cdot 10^{-7}]^2 = 4.796 \cdot 10^{-12}.$$

Die Löslichkeit (L) des Cyansilbers bestimmt sich somit zu:

$$L_{\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2} = 2.19 \cdot 10^{-6}.$$

Um schliesslich noch eine dritte Bestätigung zu erhalten, wurde das Bromion durch das Rhodanion ersetzt, also Rhodankalium mit Cyansilber, bzw. Kaliumsilbercyanid mit Rhodansilber geschüttelt. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Gleichung:



und analog ergibt sich die Bedingung:

$$K_{\text{III}} = \frac{K_{\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2}}{K_{\text{Ag} \cdot \text{CNS}}} = \frac{[\text{Ag}][\text{Ag}(\text{CN})_2]}{[\text{Ag}'][\text{CNS}']}.$$

Die hier erhaltenen Daten sind:

Tabelle III.

KCNS	KAg(CN) ₂	Angew. Lösung in ccm	Titer der Rhodan- lösung	Gebraucht an Rhodanlösg. in ccm	D	K _{III}
0.1093	—	100	0.05083	162.70	0.0827	3.109
0.0536	—	100	0.05083	79.55	0.04051	3.095
	0.05361	100	0.05029	79.95	0.04023	3.005

Als Mittelwert für K ergibt sich $K_{\text{III}} = 3.07$.

Die Löslichkeit des Rhodansilbers ist, abgesehen von der durch BÖTTGER¹ ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmung, neuerdings auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt worden. Einerseits von KÜSTER und

¹ l. c.

THIEL¹ aus Potentialmessungen nach der NERNSTSchen Formel berechnet und zweitens von ABEGG² nach der BODLÄNDER-FITTIGSchen³ Methode durch Löslichkeitsmessung in Ammoniak. Die Löslichkeit des Rhodansilbers bei 25° ist nach KÜSTER und THIEL $1.08 \cdot 10^{-6}$, nach ABEGG $1.25 \cdot 10^{-6}$. Unter Benutzung dieser Daten ergeben sich für die Löslichkeit des Cyansilbers die Werte $1.89 \cdot 10^{-6}$ und $2.19 \cdot 10^{-6}$. Letztere Zahl stimmt mit den bereits gewonnenen Daten noch etwas besser überein; bestimmt man umgekehrt aus den von uns erhaltenen Daten $L_I = 2.27$ und $L_{III} = 2.19$ als Mittel den Wert für Rhodansilber, so ergibt sich $1.27 \cdot 10^{-6}$, ein Wert, der sich mit der ABEGGSchen Zahl fast genau deckt.

Indem wir die drei gefundenen Daten $L_I = 2.27 \cdot 10^{-6}$, $L_{II} = 2.19 \cdot 10^{-6}$, $L_{III} = 2.19 \cdot 10^{-6}$ zu einem Mittelwert vereinen, erhalten wir als Löslichkeit des Cyansilbers den Wert;

$$L_{Ag, Ag(CN)_2} = 2.2_2 \cdot 10^{-6}.$$

BÖTTGER gibt für das Löslichkeitsprodukt des Rhodansilbers $0.684 \cdot 10^{-12}$ an, einen Wert, der von den oben genannten Daten: $1.166 \cdot 10^{-12}$ und $1.56 \cdot 10^{-12}$ ziemlich stark abweicht. Das Löslichkeitsprodukt dieses Silbersalzes wäre demnach nur halb so groß. Eine ähnliche Abweichung in demselben Sinne ergibt sich, wenn man das von BÖTTGER ermittelte Löslichkeitsprodukt des Cyansilbers mit dem unsrigen: $4.9 \cdot 10^{-12}$ vergleicht. BÖTTGER gibt zwei Daten an, für das Silbercyanid $2.6_9 \cdot 10^{-12}$ und für das Silbersilbercyanid $2.2_5 \cdot 10^{-12}$. Da BODLÄNDER und EBERLEIN⁴ nachgewiesen haben, daß wenigstens in wässriger Suspension ein Salz von der Form $AgCN$ mit einem Löslichkeitsprodukt $2.6_9 \cdot 10^{-12}$ nicht beständig sein kann,⁵ so kommt nur $2.2_5 \cdot 10^{-12}$ in Betracht. Auch hier ist also das durch Leitfähigkeitsmessung eruierte Löslichkeitsprodukt um die Hälfte kleiner.

Den drei von uns behandelten Umsetzungen könnte man noch, durch analoge Substitution von Jod, eine vierte anschließen. Das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers ist nach THIEL $[1.05 \cdot 10^{-8}]^2 = 1.10 \cdot 10^{-16}$. Danach würde sich für K_{IV} ergeben:

¹ *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 139.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 11.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 605.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 197—240.

⁵ Diese Beweisführung wird durch Berücksichtigung des von uns gewonnenen Wertes im wesentlichen nicht gestört.

$$K_{IV} = \frac{K_{Ag, Ag(CN)_2}}{K_{AgJ}} = \frac{4.9 \cdot 10^{-12}}{1.1 \cdot 10^{-16}} = 45\,000.$$

Man erkennt leicht, daß die Umsetzung praktisch eine vollständige ist. Für den K-Wert $Ag, Ag(CN)_2, AgCl$ hatten wir gefunden:

$$K_1 = 0.0260 = \frac{[Ag^+][Ag(CN)_2]}{[Ag^+][Cl]} = \frac{0.00519}{0.2038 - 0.00519}$$

d. h. $Ag(CN)_2' = 0.0254 Cl'$.

Dagegen ergibt sich analog aus K_{IV} : $Ag(CN)_2' = 0.99998 J'$. — Während also etwa der 40. Teil der ursprünglich vorhandenen Chlorkaliummenge zur Bildung von Kaliumsilbercyanid verbraucht wird, setzt sich das Jodkalium in Berührung mit Silbersilbercyanid fast vollständig um. Die Umsetzung verschiebt sich in Richtung des weniger löslichen Salzes und ist um so vollständiger, je weniger löslich das gebildete Salz selbst ist. Die Umsetzungen II und III schließlicly liefern die Beziehungen:

$$Ag(CN)_2' = 0.758 CNS' \text{ und } Ag(CN)_2' = 0.885 Br'.$$

Von BODLÄNDER und FITTIG¹ wurde die Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak genau untersucht und nachgewiesen, daß das Silber des Chlorsilbers mit Ammoniak Ionen $Ag(NH_3)_2$ bildet. Wird das Silber in Form eines anderen Salzes dem Ammoniak zugefügt, so bildet es dieselben Kationen. Da sich nach dieser Methode die Löslichkeit von Chlorsilber exakt ermitteln liefs, benutzen wir dieselbe, um die Löslichkeit von Silbersilbercyanid in Wasser zu bestimmen.

Wir nehmen an, daß bei der Auflösung von $Ag, Ag(CN)_2$ in Ammoniak Ionen sich bilden, welche denen bei der Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak auftretenden entsprechen. Das komplexe Salz bildet daher die Ionen $Ag(NH_3)_2^+$ und $Ag(CN)_2^-$. Ist Silbersilbercyanid Bodenkörper, so gilt die Beziehung:

$$[Ag^+][Ag(CN)_2] = K_1. \quad (1)$$

Das komplexe Kation $Ag(NH_3)_2^+$ ist zum Teil dissoziiert, es gilt daher die 2. Gleichung:

$$[Ag^+][NH_3]^2 = K_2[Ag(NH_3)_2^+]. \quad (2)$$

¹ Zeitschr. phys. Chem. 39, 597—612.

Ist D die Gesamtmenge des gelösten komplexen Salzes, so ist

$$\frac{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}{D} = \alpha,$$

wo α den Dissoziationsgrad darstellt. Aus (2) wird daher

$$[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = K_2 \cdot \alpha D. \quad (2a)$$

Als Gleichgewichtsbedingung ergibt sich aus (1) und (2a) die Beziehung:

$$\frac{(\text{NH}_3)_2}{\text{Ag}(\text{CN})_2^+} = \frac{K_2}{K_1} D \alpha.$$

Berücksichtigt man schließlich, daß auch $\text{Ag}(\text{CN})_2^+ = \alpha D$ sein muß, so lautet die Endbedingung:

$$\frac{\text{NH}_3}{D \cdot \alpha} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = K = \text{konst.} \quad (3)$$

Alle Löslichkeitsversuche wurden bei 25° mit sorgfältig gereinigtem Ammoniak angestellt. Bei der Berechnung der Versuche durfte nicht das gesamte angewandte Ammoniak als frei angesehen werden, da ja ein Teil in dem komplexen Salze enthalten ist. Nach dem Vorgang der genannten Autoren wurden auf jedes Molekül Doppelsalz zwei Moleküle Ammoniak in Abzug gebracht, um das freie Ammoniak zu erhalten. Die Berechnung des Dissoziationsgrades α schließt sich ebenfalls an die genannte Untersuchung an. Will man schließlich die außerhalb des Komplexes verbliebene NH_3 -Menge bestimmen, so ist zu beachten, daß für das Gleichgewicht zwischen Silbersilbercyanid und Ammoniak nicht die Konzentrationen des letzteren, sondern seine aktiven Massen in Betracht kommen. Beide wären einander proportional, wenn für die wässrigen Ammoniaklösungen das HENRYSche Gesetz gelten würde. Daß dies nicht der Fall ist, ergeben die Zahlen von GAUS¹ über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung. Aus diesem Grunde stellte BODLÄNDER² Interpolationsformeln auf, die sich den beobachteten Werten gut anschmiegen. Diese lauten:

$$\frac{p}{n} = 12.59 (1 + 0.033 n) \text{ und } \frac{p}{n} = 12.4 (1 + 0.08 n).$$

¹ *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 236–264.

² BODLÄNDER und FITTIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 597–612.

Hierbei bedeuten p der Ammoniakdruck, n in der ersten Formel die Moleküle Ammoniak in 1000 g Wasser, in der zweiten die Moleküle Ammoniak im Liter der Lösung. Neuerdings haben sich LOCKE und FORSSALL¹ mit dem gleichen Gegenstand befaßt und ohne Berücksichtigung der BODLÄNDERSchen Arbeit die formell identische Interpolationsformel aufgestellt:

$$p = 0.18 n^2 + 13.34 n,$$

wobei n den Normalgehalt des Ammoniaks bedeutet. Diese Forscher zeigten jedoch auch, daß die Abweichungen vom HENRYSchen Gesetz unterhalb von 0.70 normal praktisch verschwinden. Die lineare Gleichung

$$p = 13.42 n$$

genügt dann sehr genau den Anforderungen; aus diesem Grunde wurde, da die benutzten Ammoniaklösungen über 0.5 n nicht hinausgingen, von einer Umrechnung in aktive Masse abgesehen.

Die Versuche ergaben, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, einen konstanten Wert für $\frac{NH_3}{\alpha D}$, jedoch stimmte dieser Wert mit dem theoretisch berechneten nicht überein. Es wurden verschiedene Versuche mit verschiedenem Silbersilbercyanid-Präparaten — I und II sind selbst dargestellte Präparate, III ein KAHLBAUMSches — angestellt, da zunächst angenommen wurde, daß dieses unerwartete Resultat auf Versuchsfehler zurückzuführen sei.

Tabelle IV.

Löslichkeit von $Ag.Ag(CN)_2$ in NH_3 bei 25°.

Ammoniak (normal)	D	A = wahrer NH_3 -Gehalt	100 α	$\frac{A}{\alpha D}$	Nr. des Versuches
0.09955	0.00329	0.09297	96	29.435	II
0.100	0.00323	0.09354	96	30.17	III
0.100	0.00337	0.093265	96	28.885	I
0.1973	0.0067475	0.1838	95	28.67	II
0.1975	0.006600	0.1843	95	29.40	III
0.296	0.01065	0.276	94	27.57	III
0.2993	0.010145	0.2790	94	29.26	I
0.3353	0.01131	0.3127	94	29.41	II
0.4760	0.017115	0.4418	93	27.76	II
0.4950	0.017308	0.4604	93	28.61	III

¹ *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 287.

Der theoretische Wert von $\frac{\text{NH}_3}{D}$ berechnet sich folgendermaßen:

Nach Formel 3 ist:

$$\frac{\text{NH}_3}{D \alpha} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Nun ist K_2 nach BODLÄNDER und FITTIG¹ $K_2 = 6.8 \cdot 10^{-8}$ und K_1 , das Löslichkeitsprodukt des Silbersilbercyanid $4.9 \cdot 10^{-12}$. Hieraus folgt:

$$\frac{\text{NH}_3}{\alpha D} = \sqrt{\frac{6.8 \cdot 10^{-8}}{4.9 \cdot 10^{-12}}} = 117.8.$$

Gefunden wurde der etwa viermal kleinere Wert 28.9. Unter Benutzung dieser Zahl würde sich die Löslichkeit des Silbersilbercyanids $\sqrt{K_1}$ berechnen zu

$$\sqrt{K_1} = \frac{\sqrt{6.8 \cdot 10^{-8}}}{28.9} = 0.485 \cdot 10^{-6},$$

was von den drei bereits gefundenen Daten $2.27 \cdot 10^{-6}$, $2.19 \cdot 10^{-6}$, $2.19 \cdot 10^{-6}$ bedeutend differiert.

Da der Grund für das abweichende Verhalten in falschen Voraussetzungen gesucht werden konnte, wurde zunächst geprüft, ob die gemachte Annahme einer Existenz von $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -Ionen richtig sei. Als vorteilhaft erscheint zur Entscheidung dieser Frage die BODLÄNDERSche Methode. Das Verfahren, über deren Anwendung verschiedene Mitteilungen² vorliegen, beruht bekanntlich auf der Messung von Konzentrationsketten und hat sich als einer vielseitigen Anwendung fähig erwiesen.

Es wurden Lösungen untersucht, die entweder gleiche Mengen des Komplexsalzes und verschiedene Mengen Ammoniak oder verschiedene Mengen des Komplexsalzes und gleiche Mengen von überschüssigem Ammoniak enthielten. Die Elektroden bestanden aus Silber, die Lösungen waren für Silbersilbercyanid niemals übersättigt.

¹ l. c. S. 610.

² Vergl. z. B. BODLÄNDER und FITTIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 597. — BODLÄNDER und STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 458. — BODLÄNDER und EBERLEIN, ebendas. **39** (1904). — SHERILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705. — EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2878. 3400 u. a.

Hat der Komplex die Formel $\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n$, so gilt für seinen Zerfall das Gleichgewicht:

$$K \cdot D \cdot \alpha = [\text{Ag}]^m \cdot [\text{NH}_3]^n,$$

wenn $D \alpha$ die Konzentration der freien Ionen des Doppelsalzes ist. Ist in der zweiten Lösung $D \alpha$ ebensogroß, aber die Menge des überschüssigen Ammoniaks verschieden, so gilt:

$$[\text{Ag}]^m [\text{NH}_3]^n = [\text{Ag}]_1^m \cdot [\text{NH}_3]_1^n$$

$$[\text{Ag}] : [\text{Ag}]_1 = [(\text{NH}_3)_1 : (\text{NH}_3)]^{\frac{n}{m}}.$$

Das Konzentrationsverhältnis $\text{Ag} : \text{Ag}_1$ ermittelt man aus der elektromotorischen Kraft der Kette. Es ist:

$$E = 0.058 \log (\text{Ag} : \text{Ag}_1) = 0.058 \cdot \frac{n}{m} \log [(\text{NH}_3)_1 : (\text{NH}_3)].$$

Da das Verhältnis des Konzentrationen der freien Ammoniaks bekannt ist, erfährt man aus der gemessenen elektromotorischen Kraft das Verhältnis $\frac{n}{m}$.

Tabelle V.

Konzentrationsketten von $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ -Lösungen in NH_3 bei gleichem Ag und wechselndem NH_3 -Gehalt.

$\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$	Wirksame NH_3 -Menge		E Volt	$\frac{n}{m}$
0.005	0.40	0.201	0.03264	1.88
0.005	0.31	0.201	0.0216	1.98

$\frac{n}{m}$ zeigt den normalen Wert 2. Die geringe Abweichung läßt sich auf die Vernachlässigung der Flüssigkeitskette an der Berührungsstelle der beiden Lösungen zurückzuführen.

Wenn man in den beiden zu vergleichenden Lösungen die Konzentration des überschüssigen Ammoniaks gleich groß macht, dagegen die des Komplexsalzes variiert, so erhält man aus der elektromotorischen Kraft den Wert von m . Es ergibt sich

$$K \cdot D \cdot \alpha = [\text{Ag}]^m [\text{NH}_3]^n,$$

wenn die Konzentration des Ammoniaks in zwei Lösungen gleich ist:

$$\frac{D \cdot \alpha}{D_1 \cdot \alpha_1} = \left[\frac{Ag}{Ag_1} \right]^m$$

$$E = 0.058 \log \frac{Ag}{Ag_1} = \frac{0.058}{m} \log \left(\frac{D \alpha}{D_1 \alpha_1} \right).$$

Tabelle VI.

Konzentrationsketten von Silbersilbercyanidlösungen bei gleichem NH_3 - und wechselndem Ag-Gehalt.

NH_3	Konzentration des Ag. $Ag(CN)_2$ normal		E Volt	m
	I	II		
0.395	0.005	0.0025	0.0166	1.052
0.395	0.005	0.0020	0.0225	1.048
0.395	0.005	0.00166	0.0264	1.026
0.395	0.005	0.00143	0.0307	1.028
0.395	0.005	0.00125	0.0346	1.009

Die elektrolytische Dissoziation des gelösten Komplexsalzes in $Ag(CN)_2^-$ und $Ag(NH_3)_2^+$ -Ionen, sowie die Flüssigkeitskette ist bei der Berechnung nicht berücksichtigt worden; der Wert von m ist sehr nahe gleich 1 und würde sich bei Berücksichtigung der letzteren der 1 noch mehr nähern.

Es ergibt sich somit, daß ebenso wie bei der Auflösung von Chlorsilber, Bromsilber usw. in Ammoniak, auch bei der Auflösung von Silbersilbercyanid in Ammoniak Komplexe $Ag(NH_3)_2$ sich bilden, somit die gefundene Abweichung von der Theorie hiervon nicht abhängig sein kann.

Der Berechnung des Wertes $\frac{NH_3}{\alpha D}$ haben wir noch eine weitere Annahme zugrunde gelegt; wir machten die Voraussetzung, daß das gelöste komplexe Silbersalz stark und zwar ebenso stark, wie das komplexe Salz $Ag(NH_3)_2 \cdot Cl$ dissoziiert sei. Unter dieser Annahme fanden wir einen von der Theorie abweichenden, zu kleinen Wert, oder, was dasselbe, einen zu großen Nenner. Der Nenner verkleinert sich, wenn man einen Faktor desselben (α) verkleinert, wenn man also annimmt, daß das Salz nur wenig dissoziiert ist. Aus dem theoretischen Wert

$$\frac{NH_3}{\alpha D} = 117.8$$

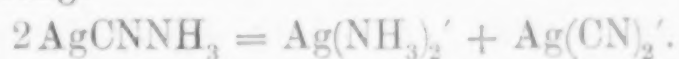
läßt sich nun, da NH_3 und D bekannt sind, α berechnen. Unter Benutzung der bei Versuch III gewonnenen Daten ergeben sich für α nachfolgende Werte:

Tabelle VII.

NH_3	D	A freier NH_3	α	$K_1 = \frac{D^2 \alpha^2}{D(1-\alpha)}$	$K_{II} = \frac{D^2 \alpha^2}{4D^2(1-\alpha)^2}$
0.100	0.00323	0.09354	0.246	0.000259	0.0265
0.1975	0.00660	0.1843	0.237	0.000486	0.0241
0.296	0.01065	0.2760	0.220	0.000661	0.0200
0.495	0.01731	0.4604	0.226	0.001142	0.0213

Wir werden somit zu der Annahme geführt, daß das bei der Auflösung von Silbersilbercyanid in Ammoniak sich bildende komplexe Silbersalz nur wenig dissoziiert ist. Der Dissoziationsgrad α scheint, wenn auch nur in geringem Maße, mit zunehmender Verdünnung zu wachsen. (IV. Spalte.)

Ein derartiges Verhalten wäre bei Silbersalzen nicht neu. NOYES und KOHR¹, welche die Löslichkeit des Silberoxyds direkt analytisch bestimmten, sowie Silberoxyd im Gleichgewicht mit jodsaurem Silber untersuchten, schlossen, daß die Dissoziation des Oxyds in der gesättigten Lösung nur etwa 70% sei, obwohl die Sättigungskonzentration der Silberionen nur etwa $1.5 \cdot 10^{-4}$ beträgt. — Auffällig ist jedoch die geringe Änderung des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung. Nur bei stark dissoziierten Salzen, bei denen also der größte Teil der Moleküle bereits in Ionen zerfallen ist, tritt eine geringe Änderung der Dissoziation mit der Verdünnung ein, dagegen ist bei schwach dissoziierten Salzen dieser Einfluß bedeutend. Eine so geringe Änderung der Dissoziation mit der Verdünnung, wie die hier beobachtete, wäre nur so zu erklären, daß durch die Dissoziation der osmotische Druck nur wenig geändert wird. Man kann daher die Annahme machen, daß das gelöste Salz die Formel AgCNNH_3 besitzt und daß es sich dissoziiert nach der Gleichung:



Ein Analogon für diese Dissoziation fände sich vielleicht in dem, von HITTORF zuerst aufgedeckten anormalen Verhalten des Jodkadmiums, von dem man annimmt,² daß es dissoziiert nach der Gleichung:



¹ Zeitschr. phys. Chem. 42 (1903), 336.

² Vergl. OSTWALD, Allgemeine Chemie II 1, S. 617.

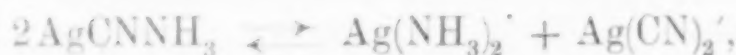
Eine solche Annahme läßt sich noch auf verschiedenen Wegen prüfen. Dissoziiert das Salz nach der Gleichung



so gilt:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2]} = \frac{[\alpha D][\alpha D]}{(1-\alpha)D} = \frac{\alpha^2 D^2}{(1-\alpha)D}$$

Dissoziiert jedoch das Salz nach der Gleichung:



so gilt:

$$\frac{\alpha^2 D^2}{4(1-\alpha)D^2} = K_{II}$$

In den beiden letzten Vertikalreihen der Tabelle VII finden sich die K_I , sowie die K_{II} Werte berechnet und es zeigt sich, daß sich K_{II} als konstant erweist (0.023 im Mittel), was also unserer Annahme entspricht.

Eine weitere Stütze ergibt sich dadurch, daß man die Löslichkeitsbeeinflussung ermittelt, welche das Silbersilbercyanid in Ammoniak durch Zusatz von anderen Silbersalzen erfährt.

Für die Löslichkeit des Silbersilbercyanids in Ammoniak ergab sich die Beziehung:

$$\frac{\text{NH}_3}{\alpha D} = 117.8.$$

Findet die Auflösung bei Gegenwart einer zweiten Silbersalzmenge (Z) mit dem Dissoziationsgrade α_1 statt, so nimmt obige Gleichung die Form an:

$$\frac{\text{NH}_3}{\sqrt{(\alpha D)(\alpha D + Z_1)}} = 117.8.$$

Bei den angestellten Versuchen wurde teils Silbernitrat, teils Kaliumsilbercyanid zugesetzt, bei der Berechnung war zu berücksichtigen, daß ein Molekül Silbernitrat zwei Moleküle Ammoniak addiert. Der Dissoziationsgrad α_1 der Zusätze AgNO_3 oder $\text{KAg}(\text{CN})_2$ wurde gleich dem einer Chlorkaliumlösung in äquivalenter Konzentration gesetzt. (S. Tabelle VIII, S. 207).

Während die früheren Versuche mit Silbersilbercyanid in reinem Ammoniak nur eine geringe Änderung der Dissoziation er-

Tabelle VIII.

Löslichkeit von Silbersilbercyanid in Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumsilbercyanid sowie Silbernitrat.

NH ₃ normal	D	KAg(CN) ₂	freies Am- moniak	AgNO ₃	α berechnet aus NH ₃	α berechnet aus (αD) ($\alpha D + Z \alpha_1$)
					$\sqrt{(D \alpha) (D \alpha + Z \alpha_1)}$	$4 D^2 (1 - \alpha)^2$
0.490	0.01551	0.005	0.459	—	0.1570	0.1577
0.490	0.01422	0.01	0.4615	—	0.1015	0.0998
0.525	0.016865	—	0.4813	0.005	0.1545	0.1529
0.525	0.016085	—	0.4628	0.015	0.0659	0.0837

kennen ließen, wird durch Zusatz von verschiedenen Mengen Silbernitrat oder Kaliumsilbercyanid eine relativ bedeutende Verminderung der Dissoziation hervorgerufen. Während bei gleichem Gehalt in der rein ammoniakalischen Lösung der Dissoziationsgrad 0.24 ist, sinkt er durch die Zusätze auf 0.15, 0.10 und 0.066. Dieses Ergebnis ließ sich noch auf einem anderen Wege prüfen, der zugleich zu einer weiteren Bestätigung führt. Unter der Annahme, daß das komplexe Salz als Molekül AgCNNH₃ in Lösung existiert, lieferte das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$\frac{\alpha^2 D^2}{4(1 - \alpha) D^2} = K_n = 0.023.$$

Findet die Auflösung des Silbersilbercyanids in Ammoniak in Gegenwart eines zweiten Silber- oder Silbercyanidsalzes statt, so modifiziert sich obige Gleichung in:

$$\frac{(\alpha D)(\alpha D + Z \alpha_1)}{4 D^2 (1 - \alpha)^2} = 0.023.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich ebenfalls der jeweilige Dissoziationsgrad berechnen. Ist unsere Annahme richtig, so müssen diese Dissoziationsgrade mit den auf obigem Wege gewonnenen Übereinstimmung zeigen. Daß dies der Fall ist, zeigen die beiden letzten Vertikalreihen in der letzten Tabelle.

Die einwandfreieste Entscheidung würde sich durch Gefrierpunktmessungen ergeben. Da jedoch bei der geringen Löslichkeit des Silbersilbercyanids in Ammoniak die Erniedrigung nur gering sein kann, wurde von der Bestimmung abgesehen und es wurden zur

weiteren Bestätigung der gewonnenen Resultate Leitfähigkeitsmessungen angestellt.

Die nachfolgenden Tabellen wurden dadurch gewonnen, daß zunächst eine bestimmte Menge Ammoniak von bekanntem Normalgehalt hergestellt wurde; in einem Teil davon wurde Silbersilbercyanid gelöst, der andere wurde zur Verdünnung der Silber-Ammoniaklösung, sowie zur Leitfähigkeitsbestimmung des reinen Ammoniak verwandt.

Tabelle IX.
Leitfähigkeit von $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ in Ammoniak.

NH_3	$\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$	Widerstand		Spez. Leitfähigkeit		Differenz	Molek. Leitvermögen	α
		NH_3		K_{Ag}	K_{NH_3}			
0.607	—	113.4		0.0001091	0.0008995	0.0001914	28.71	0.2789
0.607	0.00667		93.5	0.0010737	0.0008995	0.0001742	30.56	0.2970
0.607	0.0057		95.0	0.0010664	0.0008995	0.0001669	33.38	0.3244
0.607	0.0050		95.65					

Die Versuche zeigen zunächst, daß die spezifische Leitfähigkeit der Silberammoniaklösung nur wenig von der der gleichstarken Ammoniaklösung abweicht¹, somit die Differenz, die spezifische Leitfähigkeit des gelösten Silbersalzes, nur sehr gering ist. Weiterhin führt die Bestimmung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit zu Werten, welche mit denen aus der Löslichkeit des Silbersilbercyanids in Ammoniak berechneten übereinstimmt. Die α -Werte erscheinen hier noch etwas größer, jedoch ist zu beachten, daß auch die angewandten Silberkonzentrationen schwächer sind und daß mit zunehmender Konzentration der Dissoziationsgrad etwas abnimmt. Der Wert für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde mit Hilfe der von WALDEN², sowie von EULER³ gegebenen Daten zu $47.9 + 55 = 102.9$ angenommen.

Anmerkung. Nahhfolgende Tabelle gibt Leitfähigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen des Ammoniaks. Es zeigt sich hier eine scheinbare Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Ammoniakgehalt. So ist die spezifische Leitfähigkeit von 0.005 n. $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ in 0.607 n. Ammoniak = 0.0001669, dagegen in 0.455 n. Ammoniak bei gleichem Silbergehalt nur 0.0001275. Daß

¹ Aus diesem Grunde möchte ich die gefundenen Differenzwerte nur als qualitative ansehen.

² Z. anorg. Chem. 23, 373.

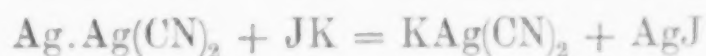
³ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 1854.

Tabelle X.

NH ₃	Ag·Ag(CN) ₂	Spez. Leitfähigkeit K		Differenz	Molek. Leitverm.	α
		K _{Ag}	K _{NH₃}			
0.91		0.0013395	0.0010357	0.0003028	30.28	0.2943
0.91	0.01					
0.728		0.0011996	0.0009664	0.0002332	29.15	0.2833
0.728	0.008					
0.607		0.001091	0.0008995	0.0001914	28.71	0.2789
0.607	0.00667	0.0010664	0.0008995	0.0001669	33.38	0.3244
0.607	0.00500					
0.455		0.0009164	0.0007889	0.0001275	25.50	0.2478
0.455	0.0050					

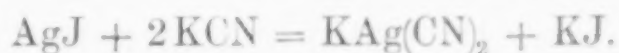
das gelöste Silbersalz zwei Moleküle Ammoniak bindet, wurde hier nicht berücksichtigt, der Unterschied in den beiden Dissoziationsgraden bleibt jedoch annähernd derselbe. Eine Erklärung kann vorderhand nicht gegeben werden, es ist möglich, daß die Leitfähigkeit des Ammoniaks in verschiedener Weise durch das Salz modifiziert wird.

Die Umsetzung



läßt sich, wie wir gesehen haben (S. 199), nicht zu einer exakten Bestimmung der Löslichkeit des Jodsilbers verwenden. Ein anderer Weg erscheint hier geeigneter:

Wird Jodsilber in eine Cyankaliumlösung eingetragen, so vollzieht sich eine Umsetzung in Sinne der Gleichung:



Diese erreicht ihr Ende, wenn die Menge der von dem Jodsilber gelösten Silberionen ebensogroß geworden ist, wie die durch Zersetzung der komplexen Ionen entstandenen Silberionen. Letztere Zahl ist:

$$[\text{Ag}]' = \frac{8.8 \cdot 10^{-22} \text{Ag}(\text{CN})_2'}{(\text{CN})_2'},$$

erstere ist nach THIEL: $[\text{Ag}]' = \frac{1.10 \cdot 10^{-16}}{[\text{J}]'}$.

Auf jedes Jodion, das in Lösung geht, bildet sich ein Ion $\text{Ag}(\text{CN})_2'$. Somit:

$$\frac{[\text{CN}]'}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = \sqrt{\frac{8.8 \cdot 10^{-22}}{1.1 \cdot 10^{-16}}} = 2.83 \cdot 10^{-3},$$

d. h. etwa der 1000. Teil des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Cyankali bleibt frei. Man erkennt leicht, daß bei Anwendung von Chlorsilber, bezw. von Bromsilber infolge des größeren Löslichkeitsproduktes ein bei weitem größerer Teil der vorhandenen Cyankalimenge in Kaliumsilbercyanid umgesetzt wird. Das tritt noch klarer hervor, wenn man von der anderen Seite der Gleichung ausgeht. Wird Kaliumsilbercyanid mit Chlorkalium geschüttelt, so läßt sich keine Ausscheidung von Chlorsilber beobachten, ebenso wenig wie eine Ausscheidung von Bromsilber eintritt bei Anwendung von Bromkalium. Werden dagegen Lösungen von Kaliumsilbercyanid und Jodkalium zusammengebracht, so färbt sich die Lösung fast momentan gelb infolge einer Ausscheidung von Jodsilber. Von einer quantitativen Bestimmung wurde abgesehen, da sich das Jodsilber nur schwer filtrieren läßt, andererseits auch Komplikationen auftreten, da sich Jodsilber teilweise wieder in Jodkalium löst.¹

Noch weniger als Jodsilber ist Schwefelsilber in Wasser löslich und daraus ergibt sich auch eine geringere Löslichkeit in Cyankali. BERNFELD² hat in seiner Arbeit „Studien über Schwefelmetallelektroden“ die Spannung von Silber unter Schwefelsilber in einer mit Schwefelwasserstoff von Atmosphärendruck gesättigten 0.1 *n* Natriumsulfhydratlösung zu 0.683 Volt gegen eine Normalelektrode bestimmt. Da deren Spannung gegen eine Silberelektrode in einer für Silberionen normalen Lösung nach WILSMORE 0.488 Volt ist, so ist die Silberionenkonzentration $[Ag]$ in der Schwefelnatriumlösung durch die Formel gegeben:

$$E = 0.683 + 0.488 = 1.171 = -0.0575 \log [Ag]$$

$$[Ag] = 4.3 \cdot 10^{-21}.$$

Hieraus läßt sich das Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers berechnen, wenn die Schwefelionenkonzentration in der Natriumsulfhydratlösung bekannt ist. Dies gelingt mit Hilfe der KÜSTERschen Studie über die Hydrolyse des Schwefelnatriums.³ Die Natriumsulfhydratlösung ist, da ihr Dissoziationsgrad 0.85 ist, nahezu 0.085 *n*. Nach KÜSTER ist die (OH)-Konzentration in einer 0,1 *n* Na₂S-Lösung 0.042. Die Lösung ist also zu 95.2% hydrolytisch in NaSH und Na(OH) gespalten. Daraus ergibt sich für die hydrolytische Dissoziation

¹ Vergl. HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 157—188.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 68.

³ Naturforscherversammlung, Hamburg 1901.



die Konstante K

$$K_1 = \frac{S''}{[OH'][SH']} = \frac{0.0024}{(0.042)^2} = 1.36.$$

Die Hydroxylkonzentration in der für Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung ergibt sich aus der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs. Die Konstante K_2

$K_2 = \frac{[H'][SH']}{H_2S}$ ist nach WALKER und CORMACK¹ $5.7 \cdot 10^{-8}$. Durch Division von K_1 mit K_2 erhält man:

$$\frac{[SH]^2}{H_2S \cdot [S'']} = \frac{5.76 \cdot 10^{-8}}{1.36} \cdot \frac{1}{[H'][OH']}.$$

$[H][OH]$, die Dissoziationskonstante des Wassers, ist $0.64 \cdot 10^{-14}$ bei 18° . Die Konzentration des Schwefelwasserstoffs in einer bei 18° damit gesättigten Lösung beträgt etwa 3,0 l im Liter, d. h. die Lösung ist dafür $3.0/22.4 = 0.134$ n. Daraus ergibt sich:

$$[SH_2']^2 = 0.8777 \cdot 10^6 [S''].$$

Da die von BERNFELD untersuchte Lösung für SH' -Ionen 0.085 n war, war sie für S'' -Ionen $\frac{0.085}{0.8777 \cdot 10^6} = 9.685 \cdot 10^{-8}$.

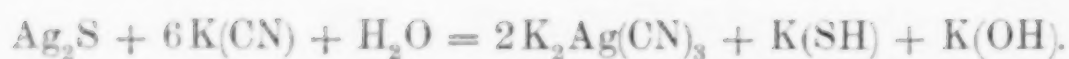
Daraus ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers:

$$[Ag']^2[S''] = [4.3 \cdot 10^{-21}]^2 \cdot [9.685 \cdot 10^{-8}] = 17.9 \cdot 10^{-49}.$$

Das durch Eintragen von Schwefelsilber in Cyankali sich einstellende Gleichgewicht gab die Möglichkeit auf rein chemischem Wege das Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers zu bestimmen.

Um die Löslichkeit von Schwefelsilber in Cyankalium zu ermitteln, wurde Schwefelsilber im Thermostaten bei 25° in Berührung mit cyankalischen Lösungen von verschiedenem Normalgehalt geschüttelt. In Lösungen, welche stärker als 0.05 n bleiben — und nur solche wurden verwandt — bildet sich das komplexe Silbersalz: $K_2Ag(CN)_3$ und die Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung:

¹ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 5.



Für das komplexe Salz gilt die Beziehung:

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}]^3 = K_1 D.$$

Da Schwefelsilber Bodenkörper ist, so gilt weiterhin die Beziehung:

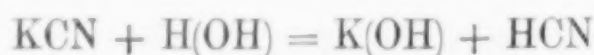
$$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}'] = K_2.$$

Es wird sich nun Schwefelsilber so lange lösen, als die vom Schwefelsilber gelieferten Silberionen die vom Komplex $\text{Ag}(\text{CN})_3$ gelieferten überwiegen. Gleichgewicht wird eintreten, wenn beide Silberionenkonzentrationen gleichgeworden sind. Die Gleichgewichtsbedingung lautet somit:

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_1^2 D^2}{[\text{CN}]^6} = \frac{K_2}{[\text{S}']} \text{ oder}$$

$$\frac{\text{S}' D^2}{(\text{CN})^6} = \frac{K_2}{K_1^2} = \text{konst.}$$

Die Menge D des gebildeten komplexen Silbersalzes läßt sich auf dem angegebenen Wege direkt durch Titration ermitteln, dagegen kompliziert sich die rechnerische Auswertung des jeweiligen Schwefelgehaltes insofern, als außer der Hydrolyse des gebildeten Schwefelnatriums noch die des Cyankalium auftritt. Cyankali zerfällt in Berührung mit Wasser teilweise in Kalilauge und Cyanwasserstoff. Für die hydrolytische Dissoziation



gilt nach SHIELDS¹

$$\frac{[\text{OH}'][\text{H}']}{[\text{CN}']} = 1.2 \cdot 10^{-5}.$$

Hieraus läßt sich für jede CN-Konzentration die entsprechende $[\text{OH}]$ -Konzentration berechnen. Es läßt sich nunmehr S'' berechnen, wenn man berücksichtigt, daß die beiden Beziehungen gelten müssen:

$$\frac{\text{S}''}{[\text{OH}'][\text{SH}']} = 1.36$$

$$[\text{SH}'] + [\text{S}'] = \frac{D}{2}.$$

¹ SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 167.

Der Dissoziationsgrad α eines binären Elektrolyten ist nach BODLÄNDER¹ gleich dem Quadrat der Dissoziation eines ein- und einionigen Salzes. Er tritt daher in dem Ausdruck $\frac{SD^2}{(CN)^6} \alpha^6$ in Zähler und Nenner auf, so daß wir bei der Berechnung auf den Dissoziationsgrad der gelösten Salze keine Rücksicht zu nehmen brauchen. Wohl aber ist zu beachten, daß ein Teil des gelösten Cyankalis verbraucht wird durch Bildung des komplexen Salzes. Es wurden daher auf jedes Molekül Doppelsalz drei Moleküle Cyankali in Abrechnung gebracht. Eine ausführliche Zusammenstellung der gewonnenen Resultate gibt nachstehende Tabelle.

Tabelle XI.

Löslichkeit von Schwefelsilber in Cyankalium bei 25°.

KCN normal	KCN—3D	(OH)'	D	S''	$K = \frac{SD^2}{(CN - BD)^6}$
0.950	0.882	0.003376	0.023765	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.879 \cdot 10^{-7}$
0.625	0.592	274	0.0109	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.656 \cdot 10^{-7}$
0.503	0.480	2456	0.00777	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$1.629 \cdot 10^{-7}$
0.361	0.346	208	0.00505	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$2.350 \cdot 10^{-7}$
0.293	0.285	1875	0.00370	$9.37 \cdot 10^{-5}$	$2.395 \cdot 10^{-7}$
0.1947	0.189	1528	0.001751	$2.86 \cdot 10^{-6}$	$1.897 \cdot 10^{-7}$

Als Mittelwert ergibt sich

$$K_1 = 2.1 \cdot 10^{-7}.$$

$$\text{Nun war } K = \frac{K_1}{K_2^2} = \frac{[Ag']^2[S'']}{[Ag']^2[CN]^6 \cdot D^2}.$$

Nach BODLÄNDER² ist $K_2 = 1 : 0.96 \cdot 10^{22}$. Folglich bestimmt sich das Löslichkeitsprodukt K_1 des Schwefelsilbers zu:

$$K_{1 \text{ Ag}_2\text{S}} = 2.1 \cdot 10^{-7} \cdot K_2^2 = 2.1 \cdot 10^{-7} \cdot 1.085 \cdot 10^{-44} = 2.28 \cdot 10^{-51}$$

und die Löslichkeit (L) selbst ergibt sich

$$L_{1 \text{ Ag}_2\text{S}} = \sqrt[3]{2 \cdot 2.28 \cdot 10^{-51}} = 1.66 \cdot 10^{-17},$$

¹ BODLÄNDER und STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 19. — BODLÄNDER und EBERLEIN, ebendas. **39** (1904), 197—240.

² BODLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1903**, 3934.

während die Beobachtung von BERNFELD zu dem unsicheren Werte $12.1 \cdot 10^{-17}$ führt.

Die Kenntnis der Löslichkeit des Schwefelsilbers gestattet uns, mit Hilfe der von BODLÄNDER¹ gegebenen Beziehung über Löslichkeit und Bildungswärme das zurzeit auch nicht schätzungsweise bekannte elektrolytische Potential des Schwefels zu bestimmen. Die Formel geht von der Annahme aus, daß die Bildungsenergie E_s der Bildungswärme Q proportional ist. Diese Annahme ist bekanntlich nicht streng richtig, jedoch liegen die Verhältnisse hier insofern günstig, als zwei feste Stoffe, Silber und Schwefel, zu einem ebenfalls im festen Aggregatzustand befindlichen neuen Komplex Ag_2S zusammentreten. Es findet also eine Reaktion statt, deren Wärmetönung so gut wie unabhängig von der Temperatur ist.

Die hier in Betracht kommende Formel lautet:

$$E_s = \frac{Q}{2 \cdot 23000} = 0.07^2) = E_{Ag} - 0.058 \log [Ag'] + E_s - \frac{0.058}{2} \log [S''],$$

wobei E_s und E_{Ag} die elektrolytischen Potentiale des Schwefels bzw. des Silbers bezeichnen. Somit ergibt sich für das gesuchte E_s :

$$E_s = 0.07 - E_{Ag} + 0.029 \log [Ag^2][S''] = \\ 0.07 - E_{Ag} + 0.029 \log (2.28 \cdot 10^{-51}).$$

Da E_{Ag} den Wert hat: $E_{Ag} = -0.771$, so ist:

$$E_s = +0.771 - 1.3986 = -0.6276 \text{ Volt gegen Wasserstoff.}$$

Dieses Resultat läßt sich noch auf andere Weise prüfen: KÜSTER und HOMMEL³ haben in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt, daß eine Platinelektrode in normaler Schwefelnatriumlösung gegen eine Normalkalomelektrode eine Spannung von 0.799 Volt zeigt. Da die Spannung der Kalomelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode 0.283 Volt beträgt, so beträgt deren Spannung gegen Schwefel 0.516 Volt. Die Schwefelionenkonzentration berechnet sich aus der schon genannten Gleichung (s. S. 211):

$$\frac{[S'']}{[SH']^2} = 1.36.$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 56.

² Hierbei wurde der von OSTWALD, *Allgemeine Chemie* II 1, S. 336 angegebene Wert für die Bildungswärme (= 33 Kal.) benutzt. THOMSEN gibt 5340 Kal., danach würde sich die Bildungsenergie zu 0.116 berechnen.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 498.

zu 0.10, wenn wir den Dissoziationsgrad der normalen Schwefelnatriumlösung zur 0.75 annehmen. Hieraus folgt für das elektrolitische Potential des Schwefels E_S

$$E_S = -0.516 + \frac{0.058}{2} \log 0.1 = -0.545 \text{ Volt.}$$

Beide Daten weichen um 0.08 Volt voneinander ab, was in der Unsicherheit der zuletzt benutzten Zahlen seine Erklärung findet. Nehmen wir das Mittel, so ergibt sich als Schlufswert für das elektrolitische Potential des Schwefels E_S gegen Wasserstoff

$$E_S = -0.59 \text{ Volt.}$$

Schwefel ist demnach um mehr als ein Volt edler als Jod. Es werden 0.59 Volt gewonnen, wenn Schwefel aus einer für Schwefelionen normalen Lösung ausgeschieden wird. In engem Zusammenhang mit der Kleinheit des elektrolitischen Lösungsdruckes und somit der Elektroaffinität steht die außerordentlich geringe Löslichkeit des Schwefelsilbers sowie die der Metallsulfide in Wasser überhaupt.

Gern nehme ich Gelegenheit, Herrn Professor Dr. BODLÄNDER, der die vorliegende Arbeit veranlaßt und dieselbe wesentlich gefördert hat, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Braunschweig, Elektrochem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1904.

Über Tonerdehydrat.

Von

FRANZ RUSS.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Mitteilung: Die Zersetzung von Natriumaluminatlösungen.

Als von BONSDORFF¹ im Jahre 1833 eine gesättigte Lösung gallertartiger Tonerde in Kalilauge in geschlossenen Gefäßen sich selbst überließ, bemerkte er, daß nach einigen Tagen der Boden der Flaschen mit kleinen körnigen Kristallen bedeckt war, die eine zusammenhängende, fest am Glase sitzende Rinde bildeten. Er konnte nachweisen, daß diese Ausscheidung reines Tonerdehydrat ist, frei von Alkali. Es war hier eine Modifikation des Tonerdehydrats gegeben, welche sich von der gewöhnlichen, außer durch ihr Aussehen, noch durch ihr Verhalten gegenüber Säuren unterschied. Während die gallertartige Modifikation des Tonerdehydrats sich in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und sogar Essigsäure spielend löst, wird die eben erwähnte Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur von den betreffenden Säuren fast garnicht angegriffen. BONSDORFF zeigte, daß Tonerdehydrat in ähnlicher Form durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Aluminatlaugen erhalten wird. Die Zusammensetzung des freiwillig abgeschiedenen Hydrats fand er zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und er konnte auf Grund dieser Analyse, als auch auf Grund des äußeren Ansehens auf eine Analogie mit dem in der Natur vorkommenden Gibbsit hinweisen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß das aus Lösungen der Tonerdesalze mit Ammoniak frisch gefällte Tonerdehydrat bei

¹ *Ann. Phys. Chem.* 27, 275.

längerem Lagern immer schwerer in Säuren löslich wird. Ein so gewonnenes Tonerdehydrat, 12 Stunden bei 60° erhalten, zerrieben, und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde getrocknet, ist nach MITSCHERLICH¹ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Im Anschlusse an die Veränderlichkeit des Eisenhydroxyds durch Kochen desselben mit Wasser, hat PEAN DE ST. GILLES² gezeigt, daß das mit Ammoniak gefällte feuchte Tonerdehydrat zwanzig Stunden mit Wasser gekocht, in Säuren und Alkalien unlöslich wird. Diese letztere Beobachtung scheint nur insofern von Richtigkeit zu sein, als Natronlauge (1:10), konzentrierte Salpetersäure und Salzsäure auch bei längerem Kochen eine merkliche Lösung nicht herbeiführen, daß aber sowohl konzentrierte Schwefelsäure, als auch konzentrierte Natronlauge das Hydrat beim Erhitzen zu lösen imstande sind. Das nach PEAN DE ST. GILLES erhaltene Hydrat ist nach den Untersuchungen desselben $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es wäre somit in diesem Falle die Umwandlung der löslichen in die unlösliche Modifikation charakterisiert durch die Abgabe von Hydratwasser.

MITSCHERLICH³ hat das gefällte feuchte Hydrat mit Wasser auf verschiedene Temperaturen zwischen 260° und 305° erhitzt, wobei das auf dem Wasserbade getrocknete Produkt einen Wassergehalt zeigte, der nahezu 1 Mol auf 1 Mol Al_2O_3 betrug.

Auf diesem Standpunkte blieb die Kenntnis der Tonerdehydrate lange stehen. Auf Grund thermochemischer Daten hat BERTHELOT⁴ in seinen „Principes Généraux de la Thermochemie des précipités“ auf eine „condensation moléculaire de l'alumine“ hingewiesen, ähnlich wie beim Chrom, und VAN BEMMELEN⁵ hat im Anschlusse an die Untersuchung über den Wassergehalt und die Veränderlichkeit des Berylliumhydroxyds beim Tonerdehydrat gezeigt, daß dasselbe bei langem Verweilen unter Wasser in die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Diese Umwandlung des Tonerdehydrats wurde auch von SCHNEIDER⁶ beobachtet, der durch das quantitativ verschiedene Verhalten derselben gegen Salzsäure auf das Vorhandensein zweier Modifikationen schloß. In neuester Zeit wurde diese Eigentümlichkeit des Tonerdehydrats gemeinschaftlich mit der Fähigkeit des-

¹ *Journ. prakt. Chem.* 83 (1861), 468.

² *Ann. Phys. Chem.* [3] 46 (1856), 57.

³ *Journ. prakt. Chem.* 83 (1861), 470.

⁴ *Ann. Chem.* 1875, 174.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* 26 (1882), 282.

⁶ *Lieb. Ann.* 257 (1890), 372.

selben, verschiedene Aluminate zu bilden, untersucht. So zeigten NOYES und WHITNEY¹ auf Grund kryohydratischer Beobachtung, daß Lösungen von Alkalilaugen die Tonerde in Form eines Salzes RAlO_2 gelöst enthalten, Bestimmungen, welche mit den auf anderem Wege erhaltenen von PRESCOTT² und LYTE³ übereinstimmen.

HERZ⁴ erhielt durch Lösen von mit Ammoniak gefälltem und getrocknetem Tonerdehydrat in Natronlaugen verschiedener Konzentration Alkalialuminate der Zusammensetzung R_3AlO_3 , woraus er den Schluß zieht, daß das gelatinöse gefällte Tonerdehydrat beim Waschen und Trocknen in eine kristallinische Modifikation übergeht, was aber so viel heißen würde, daß die kristallinische Modifikation schwerer löslich ist, wie die gelatinöse. RUBENBAUER,⁵ der ähnliche Verhältnisse beim Zink, Beryllium, Zinn und Blei prüfte, zeigte, daß bei diesen Hydraten die Löslichkeit stark von der Konzentration der Alkalilauge abhängig ist, und HANTZSCH⁶ fand, daß Aluminium mit normaler Natronlauge unter Bildung eines kristallinen Hydrats reagiert, welches weder durch Erhitzen, noch durch Verdünnen, noch durch Zusatz von mehr Natron, noch durch Salzsäure merklich in Lösung gebracht werden konnte. Bei größerer Verdünnung der Natronlauge, etwa V_8 , wird die berechnete Menge Aluminium rasch gelöst. Nach dieser Verdünnung scheidet sich das Tonerdehydrat erst nach vielen Tagen ab, doch zeigen Leitfähigkeitsmessungen, daß diese Zersetzung schon früher in der klaren Lösung eintritt. Fügt man noch ein zweites Molekül Ätznatron hinzu, so findet keine nachweisbare Salzbildung mehr statt, da die Leitfähigkeit additiv zunimmt. Das steht also mit den Versuchen von NOYES und WHITNEY in Übereinstimmung, wonach die Tonerde in ätzkalischer Lösung als einbasische Säure vorhanden ist.

Sucht man das Gemeinschaftliche in diesen verschiedenen Beobachtungen zusammenzufassen, so läßt sich, abgesehen von den widersprechenden Angaben über die Zusammensetzung des gebildeten Tonerdehydrats sagen, daß das gelatinöse Tonerdehydrat unter dem Einfluß der Zeit bestrebt ist, sich in eine zweite Modifikation um-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 694.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* 2, 37.

³ *Chem. News* 51, 109.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 155.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 30, (1902), 331.

⁶ *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 296.

zuwandeln, welche nicht nur durch ihre äußere Form, sondern auch durch ihr Verhalten gegenüber Säuren sich als ganz verschieden von der ersten erweist. Diese Umwandlung scheint unter dem Einflusse von Hydroxylionen rascher zu verlaufen.

Die von BONSDORFF beobachtete Erscheinung, daß eine mit Tonerde gesättigte Aluminatlauge bei gewöhnlicher Temperatur Tonerdehydrat abzuscheiden imstande ist, hat seit einer Reihe von Jahren durch ein Verfahren von K. J. BAYER¹ eine hervorragende technische Bedeutung für die Gewinnung von Tonerde aus Bauxit erlangt. Bekanntlich beruht dieses Verfahren auf der Zersetzung, welche Natriumaluminatlauge bestimmter Zusammensetzung beim Einrühren sogenannter „kristallinischer“ Tonerde erleiden. Die Tonerde scheidet sich hierbei zum größten Teile in der erwähnten „kristallinen“ Modifikation aus, während eine tonerdehaltige Natronlauge resultiert, die auf entsprechende Konzentration eingedampft, zum Aufschließen neuer Mengen Bauxit verwendet wird.²

Schon LECHATELIER,³ dem wir die technische Gewinnung von Tonerde aus Bauxit durch Aufschließen desselben mit Soda und Fällen der Tonerde aus der Aluminatlauge mit Kohlensäure verdanken, hat in einem seiner zahlreichen Vorschläge, Bauxit auf Tonerde zu verarbeiten, auch diese Zersetzung ins Auge gefaßt, ohne dieselbe technisch auszugestalten.

Anschließend an das eben aufgekommene Verfahren von BAYER suchte DITTE⁴ ebenso wie BAYER in seinem Patente die Erklärung dieser Erscheinung in der Annahme zweier Tonerdehydratmodifikationen, von denen die eine das gewöhnliche, die zweite das „kristallinische“ Hydrat ist. Die erhaltene Aluminatlauge wäre demnach in der Kälte für die „kristallinische“ Modifikation übersättigt, welche sich bei Auslösung dieser Übersättigung abscheiden müßte.

¹ D.R.P. 43977 vom 17. Juli 1887 und 65604 vom 31. Januar 1892.

² Der Gang der Fabrikation ist in kurzen Zügen der folgende: Der Bauxit wird vor dem Aufschließen zweckmäßig schwach kalziniert, sodann mit konzentrierter Natronlauge in großen zylindrischen mit Rührwerk versehenen Druckkesseln aufgeschlossen, die erhaltene Aluminatlauge auf das spezifische Gewicht 1.23 verdünnt und nach Zusatz von wenig kristallinischem Tonerdehydrat in zylindrischen, mit Rührwerk versehenen Gefäßen zersetzt. Die tonerdehaltige Natronlauge kehrt nach der Konzentration auf das spez. Gewicht 1.45 zum Aufschließen neuer Mengen Bauxit in den Prozeß zurück.

³ Franz. Zusatzpatent vom 2. April und 11. August 1859. Jurisch, Die Fabrikation der schwefelsauren Tonerde, Berlin 1894, S. 7.

⁴ *Compt. rend.* 116, 183.

Die nun folgenden Versuche wurden in erster Linie unternommen, um diese Abscheidung der zweiten Tonerdehydratmodifikation aus Natriumaluminatlösung näher zu verfolgen, um auf diese Weise einen Einblick in den BAYERSchen Tonerdeprozeß zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

Im wesentlichen ist die Abscheidung kristallinischer Tonerde aus Aluminatlösungen von drei Größen gleichzeitig abhängig.

- I. Von dem molekularen Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$,
- II. von der Temperatur,
- III. von der Konzentration.

I. Während Aluminatlaugen vom Typus $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3$ sehr beständig sind, kann die Zersetzung beginnen, wenn dieses Verhältnis annähernd unter $1 : 2$ gesunken ist. Aber auch hier muß, wie qualitative Versuche lehrten, eine gewisse Beziehung zwischen molekularem Verhältnis und Konzentration bestehen, so daß man nicht imstande ist, eine bestimmte molekulare Zusammensetzung anzugeben, unterhalb welcher eine Zersetzung eintritt. Doch läßt sich sagen, daß bei gleicher Konzentration Aluminatlaugen sich um so leichter zersetzen, je mehr sich das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ dem Grenzwerte $1 : 1$ nähert.

II. Der Einfluß der Temperatur auf die Zersetzbarkeit macht sich dahin geltend, daß die Ausscheidung des „kristallinen“ Tonerdehydrats aus konzentrierten Lösungen obiger Zusammensetzung merklich nur in der Kälte vor sich geht. Umgekehrt verhalten sich verdünnte Lösungen, die in der Kälte beständig, in der Hitze unter dem Einflusse der Hydrolyse kolloidale Tonerde abscheiden. Schon dieses rein qualitative Verhalten der Aluminatlösungen läßt die Vermutung aufkommen, zwei Tonerdehydratmodifikationen anzunehmen, die sich in bezug auf ihre Löslichkeit in Natronlauge verschieden verhalten.

III. Auf die Abhängigkeit der Zersetzbarkeit solcher Laugen von der Konzentration wurde man gelegentlich des folgenden Versuches aufmerksam.

1. Eine Natriumaluminatlauge, welche Tonerde und Natron im Verhältnisse $1 : 1.24$ enthielt und deren spezifisches Gewicht um 1.6 lag, ließ bei noch so langem Einrühren „kristallinischer“ Tonerde keine Ausscheidung wahrnehmen. Wurde aber die klare Lösung vorsichtig mit wenig Wasser überschichtet, so trat an der Grenz-

fläche beider Lösungen die Ausscheidung eines dichten, weissen Körpers auf. Aber selbst bei längerem Stehen pflanzte sich diese Ausscheidung nicht weiter fort. Dagegen zersetzte sich ein anderer Teil der Lösung beim Verdünnen auf das spezifische Gewicht von ca. 1.2 fast spontan, ohne dafs ein sichtbarer Keim „kristallinischer“ Tonerde hinzugetreten wäre. Ein dritter Teil der Lösung, auf das spezifische Gewicht von ca. 1.02 gebracht, liefs erst nach einigen Tagen die Ausscheidung und zwar kolloidaler Tonerde erkennen, welche sich im Laufe der Zeit in die „kristallinische“ Modifikation umwandelte.

2. Um die Abhängigkeit der freiwilligen Zersetzung einer Lösung bekannter Zusammensetzung von der Konzentration zu ermitteln, wurde die durch Erhitzen von Tonerde mit Natronlauge erhaltene Lösung von Natriumaluminat, welche Tonerde und Natron im Verhältnisse 1 : 1.24 enthielt, auf verschiedenes spezifisches Gewicht gebracht, in Kölbchen aus Wiener Geräteglas wohl verschlossen und sich selbst überlassen. Hierbei zeigte sich, dafs die erste Ausscheidung an Tonerde bei diesen Lösungen je nach der Konzentration zu verschiedenen Zeiten stattfand. In der folgenden Tabelle sind die diesbezüglichen Beobachtungen vermerkt. Gleichzeitig ist auch die Art der Ausscheidung in derselben aufgenommen.

Tabelle I.

Nr.	Spezifisches Gewicht	Die Zersetzung trat ein innerhalb	Die Ausscheidung war
1	1.013 _{22.0} ⁰	des 6. Tages	gering, kolloidal und noch nach Wochen kolloidal
2	1.063 _{22.2} ⁰	} 12 Stdn.	} gering, kolloidal; war am 10. Tage grösstenteils kristallinisch
3	1.111 _{20.5} ⁰		
4	1.173 _{20.8} ⁰	des 3. Tages	} stark } und kristallinisch
5	1.240 _{21.0} ⁰	1. „	
6	1.304 _{19.0} ⁰	1. „	
7	1.391 _{21.3} ⁰	2. „	
8	1.530 _{22.0} ⁰	6. „	
9	1.570 _{22.8} ⁰	38. „	} gering }

Man ersieht daraus, dafs die Ausscheidung an bestimmte Konzentrationen gebunden erscheint, deren untere Grenze durch das spezifische Gewicht von 1.17 ausgedrückt werden kann, während unterhalb dieser Konzentration — wohl unter dem Einflusse der Hydrolyse — sich primär kolloidale Tonerde abscheidet, welche im Laufe

der Zeit in die kristallinische Modifikation übergeht. Andererseits erkennt man aber auch, daß Laugen höherer Konzentration nur eine geringe Tendenz aufweisen Tonerde abzuscheiden.

3. War durch diese Beobachtungen die Abhängigkeit der Tonerdeausscheidung von der OH-Konzentration gegeben, so erübrigte noch, diese Erscheinung quantitativ zu verfolgen.

Es wurde nach je 8, 14 Tagen und 3 Wochen den Laugen Nr. 5, 6 und 7, welche die stärkste Zersetzung zeigten, je eine Probe entnommen, filtriert und in derselben das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ bestimmt.

Die Bestimmung des Natrons wurde maßanalytisch mit $n/2$ -Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator durchgeführt. Da die maßanalytische Bestimmung der Tonerde nach LUNGE oder BAYER keine exakten Resultate gewährleistet, wurde die Tonerde aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Für die Filtration aller, selbst der konzentriertesten Laugen, wurde mit Vorteil das Filtrierpapier „Nr. 602 hart“ von SCHLEICHER und SCHÜLL verwendet.

Nach einer Zeit von 15 Wochen wurden sämtliche Laugen in der gleichen Weise untersucht und andere, nach weiteren 12 Wochen entnommene Proben ergaben, daß das Gleichgewicht zwischen ausgeschiedener Tonerde und Lösung bei den Laugen 2, 3, 4, 5 und 6 bereits nach 15 Wochen erreicht war. Dagegen zeigten die Lösungen 7, 8 und 9 höherer Konzentration keine gute Übereinstimmung.

Tabelle II.

Ursprüngliches Verhältnis, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1.24$. $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ nach:

Sp. Gew. d. unzer- setzten Lösung	8 Tage	14 Tage	21 Tage	15 Wochen	27 Wochen	Auf 1 Mol der ursprünglich in Lösung befindlichen Ton- erde wurden Mole Al_2O_3 ausgeschieden nach:	
						15 Wochen	22 Wochen
1.013				1 : 1.42	1 : 1.54	0.13	0.20
1.063				1 : 6.68	1 : 6.54	0.82	0.81
1.111				1 : 7.01	1 : 7.66	0.82	0.84
1.173				1 : 9.09	1 : 9.01	0.86	0.86
1.240	1 : 3.59	1 : 4.74	1 : 6.03	1 : 8.17	1 : 8.42	0.85	0.85
1.304	1 : 3.33	1 : 4.11	—	1 : 7.57	1 : 7.37	0.84	0.83
1.391	1 : 1.88	1 : 2.39	1 : 3.07	1 : 3.90	1 : 4.54	0.68	0.73
1.530				1 : 1.78	1 : 1.60	0.30	0.22
1.570				1 : 1.60?	1 : 1.37	0.23(?)	0.10

Die Änderung des molekularen Verhältnisses $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$, welche in den Lösungen verschiedener Konzentration eintrat, ist in der vorstehenden Tabelle verzeichnet. Die angeführten Resultate sind die Mittelwerte von je zwei gut übereinstimmenden Analysen.

In den letzten Spalten sind die ausgeschiedenen Mole Al_2O_3 verzeichnet. Die Berechnung derselben ergibt sich aus folgender Überlegung.

Ist in der Lösung das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : a$ erreicht, so wurden auf ein Mol in Lösung befindlicher Tonerde $\left(\frac{a}{1.24} - 1\right)$ Mole Al_2O_3 ausgeschieden. Der von dem ursprünglich in Lösung befindlichem einem Mol Al_2O_3 abgeschiedene molekulare Anteil x berechnet sich aus der Proportion:

$$\left[1 + \left(\frac{a}{1.24} - 1\right)\right] : \left(\frac{a}{1.24} - 1\right) = 1 : x$$

$$x = 1 - \frac{1.24}{a}$$

Diese Berechnung setzt allerdings voraus, daß die beobachtete Ausscheidung ein natronfreies Tonerdehydrat ist. Wie schon vorher erwähnt, bezeichneten sowohl BONSDORFF, als auch BAYER und DITTE dieses Hydrat als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. Die exakte Ermittlung der Natur dieser Ausscheidung auf Grund der Analyse scheitert an dem Umstande, daß der Bodenkörper von der anhaftenden alkalischen Aluminatlauge nicht getrennt werden kann, ohne die Befürchtung, daß ein eventuell gebildetes Aluminat durch Waschen mit Wasser zerlegt würde. Auch die Behandlung des Niederschlages mit Alkohol gibt keinen sicheren Aufschluß. Wäre die Ausscheidung aber ein wasserärmeres Tonerdehydrat, z. B. $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, so ist bei der langwierigen Behandlung mit Wasser die Überführung dieses Hydrats in das normale sehr wahrscheinlich, da auch geglühte Tonerde in Berührung mit Wasser Hydrate bildet, deren Zusammensetzung von der Zeit der Einwirkung des Wassers abhängig ist.

Das gewaschene Hydrat, zwischen Filtrierpapier und dann zwei Tage lang über Schwefelsäure getrocknet, zeigte nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Erwies sich der durch Waschen mit Wasser erhaltene Körper als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, so kann dadurch noch kein bindender Schluß auf die Zusammensetzung der Ausscheidung gezogen werden.

Für das so ausgeschiedene Tonerdehydrat findet man in der Literatur häufig den Ausdruck „kristallinische Tonerde“. Mikroskopische Untersuchungen des gewaschenen Hydrats zeigten, daß dasselbe bei 500facher Vergrößerung noch keine kristallinische Struktur erkennen läßt.

5. Wie sich aus der Tabelle 2 ergibt, strebt das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ mit steigender OH-Konzentration einem Maximum zu, um von da an wieder zu fallen.

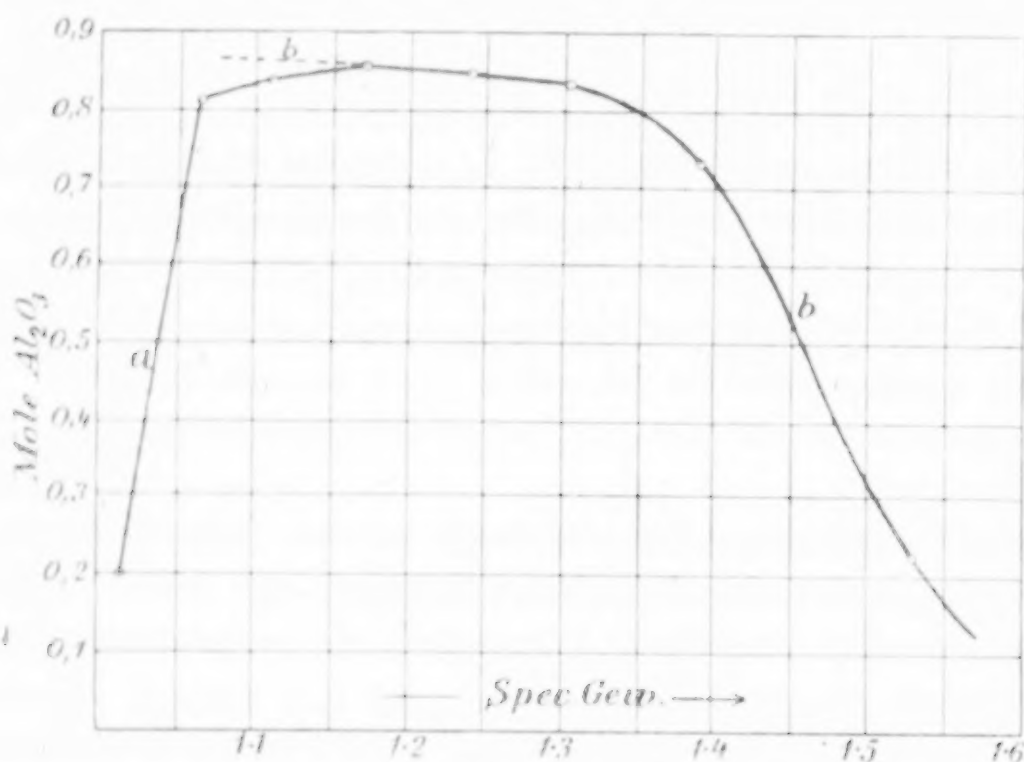


Fig. 1.

Versucht man die Beziehung zwischen ausgeschiedener Tonerde und Konzentration graphisch darzustellen, indem man auf der x -Achse die spezifischen Gewichte, auf der y -Achse die ausgeschiedenen Mole Al_2O_3 aufträgt, so erhält man vorstehendes Bild, wobei die nach 22 Wochen erhaltenen Werte eingetragen sind.

Man erkennt hieraus, daß das Maximum der ausgeschiedenen Tonerde bei einem spezifischen Gewicht von ca. 1.2 liegt.

Um diese Erscheinung zu erklären, erscheint es am einfachsten, zwei Tonerdehydratmodifikationen anzunehmen, wie dies schon BAYER, sowie auch DIRTE tat. Bezeichnet man die eine Modifikation mit α und die andere mit β , so ergibt sich aus der Zeichnung sofort, daß der Ast b der Kurve die umgekehrte Löslichkeitslinie des Hydrats β — in unserem Falle also die kristallinische Ausscheidung — darstellt. Der Teil b der Kurve würde also besagen, daß man von dem Hydrate β bei höherer Hydroxylkonzentration weit mehr Lösung bekommt, als bei niederer.

Der Verlauf des Teiles α der Kurve ist ein unregelmäßiger. Schon aus der Tabelle I ergab sich, daß die Ausscheidung der Punkte 1, 2 und 3 kolloidaler Natur war und daß im Laufe der Zeit bei den Punkten 2 und 3 diese kolloidale Form in die β -Modifikation überging, während bei dem Punkte 1 die kolloidale Form noch nach Monaten erhalten blieb. Es ist demnach der Verlauf des Teiles α der Kurve bedingt durch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Modifikation α in die β -Form. Es läßt sich daher über den Verlauf des Kurvenanteiles α nichts bestimmtes aussagen.

6. Um die Zusammensetzung der Lösungen zu erfahren, welche mit kristallinischer Tonerde im Gleichgewichte stehen, wurden die betreffenden Lösungen einer vollständigen Analyse unterworfen, deren Resultate in der nachstehenden Tabelle verzeichnet sind. Auch hier verstehen sich dieselben als der Mittelwert je zweier übereinstimmender Analysen.

Tabelle III.

Lauge	% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O	Zusammensetzung der Lösung auf 100 Mol Wasser
1	0.59	0.64	98.77	0.17 Al_2O_3 , 0.11 Na_2O
2	2.54	0.64	96.82	0.12 Al_2O_3 , 0.76 Na_2O
3	4.57	0.98	94.45	0.18 Al_2O_3 , 1.40 Na_2O
4	7.32	1.34	91.34	0.26 Al_2O_3 , 2.33 Na_2O
5	10.02	1.96	88.02	0.39 Al_2O_3 , 3.31 Na_2O
6	13.21	2.93	83.86	0.62 Al_2O_3 , 4.57 Na_2O
7	15.15	5.49	79.36	1.22 Al_2O_3 , 5.54 Na_2O
8	18.30	18.96	62.74	5.34 Al_2O_3 , 8.48 Na_2O
9	20.24	23.83	55.93	7.64 Al_2O_3 , 10.50 Na_2O

Die folgende Figur gibt eine graphische Darstellung dieser Lösungen, welche mit der β -Modifikation im Gleichgewichte stehen, indem hier auf der x -Achse die Mole Na_2O , auf der y -Achse die Mole Al_2O_3 verzeichnet sind, welche auf 100 Mole Wasser in der Lösung enthalten sind.

Diese Linie stellt aber jedenfalls die Löslichkeitslinie der β -Modifikation in Natronlaugen verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur (ca. 19°) dar. Die Punkte 1, 2 und 3 kommen bei dieser Darstellung nicht in Betracht, da bei diesen Konzentrationen das Tonerdehydrat primär in kolloidaler Form abgeschieden wurde.

Die Linie zeigt an, daß die Löslichkeit der β -Modifikation in Natronlaugen bis zu einer Konzentration von 5.2 Na_2O 100 Wasser eine geringfügige ist, daß aber jenseits dieses Wertes die Löslichkeit rapid steigt.

Daraus ergibt sich aber sofort, daß nach dem Verdünnen einer gesättigten Natriumaluminatlösung hoher Hydroxylkonzentration dieselbe für die β -Modifikation übersättigt sein muß.

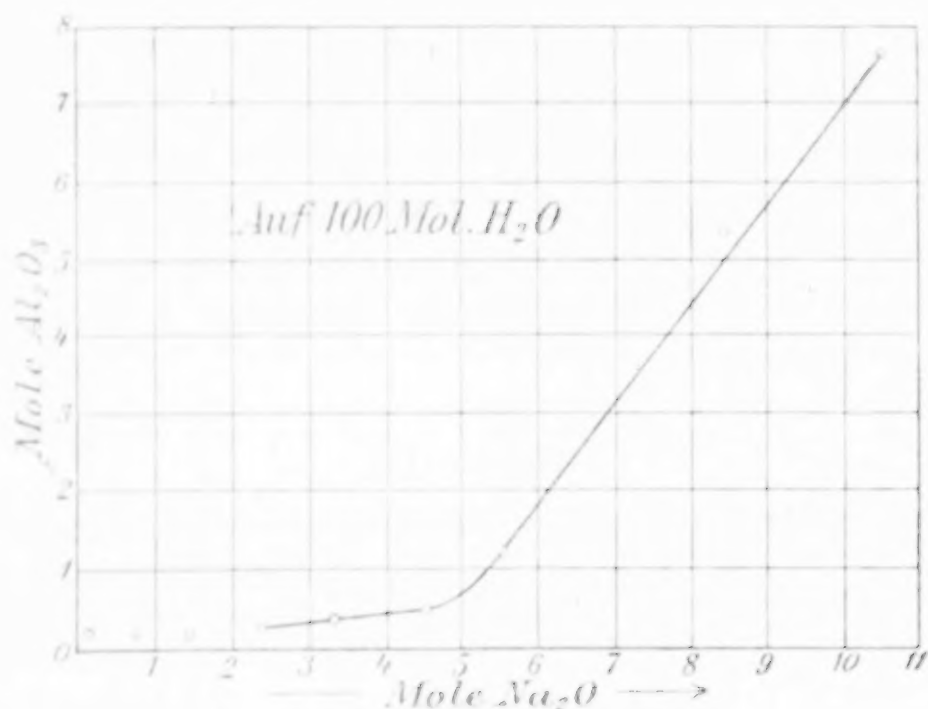


fig. 2.

Es würde demnach die Umwandlung der gewöhnlichen Tonerde-modifikation in die β -Modifikation wesentlich beschleunigt werden durch die Hydroxylkonzentration. Der Fall würde also ganz ähnlich liegen, wie ihn vor kurzem HABER und VAN OORDT¹ an Berylliumhydroxyd nachweisen konnten, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit von Berylliumhydroxyd aus einer jungen in eine alte Modifikation durch die Hydroxylkonzentration ungeheuer beeinflusst ist. Wie sich aber aus der graphischen Darstellung entnehmen läßt, würde die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Tonerdehydrat aus der Jugendform (α -Modifikation) in die Altersform (β -Modifikation) erst jenseits einer Konzentration von 5.2 Na_2O .100 H_2O wesentlich beschleunigt werden. Das ist auch der Grund, weshalb diese Umwandlung bei niederen OH-Konzentrationen so langsam beobachtet wird.

Ist dem so, so muß die Löslichkeit, bzw. Lösungsgeschwindig-

¹ Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377.

keit des ausgeschiedenen Tonerdehydrats in Natronlaugen stark verschiedener Konzentrationen stark zunehmen.

Die folgenden Versuche bestätigen dies. Das beim spezifischen Gewicht 1.173 ausgeschiedene, gewaschene und lufttrockene Tonerdehydrat wurde mit n , $5 n$ und $10 n$ facher Natronlauge 48 Stunden lang bei einer Temperatur von 28.4° gerührt.

Normalität der Natronlauge	In der Lösung sind enthalten Mole $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$
n	1 : 0.013
$5 n$	1 : 0.07
$10 n$	1 : 0.19

Diese Versuche machen nicht den Anspruch, die Löslichkeit der β -Modifikation in Natronlaugen verschiedener Konzentration zu geben, denn es würde eine sehr lange Zeit gebraucht haben, ehe der Sättigungspunkt erreicht worden wäre. Die Zahlen zeigen nur, daß tatsächlich mit wachsender Hydroxylkonzentration die Löslichkeit der β -Modifikation sehr stark zunimmt.

7. Das durch Abscheidung aus Alkalialuminatlauge erhaltene Tonerdehydrat würde demnach die Altersgrenze einer in Umwandlung begriffenen jungen Modifikation von Tonerdehydrat darstellen.

Dieser Endzustand ist dadurch charakterisiert, daß ein solches Tonerdehydrat in normaler Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich in nur geringem Maße löst, während junge Modifikationen dies verhältnismäßig leicht tun. Überhaupt besteht in dem Verhalten des kolloidalen und „kristallinen“ Tonerdehydrats gegenüber Säuren und Alkalien nur ein quantitativer Unterschied, denn normale Schwefelsäure und selbst halbnormale Salzsäure lösen bei stundenlanger Einwirkung bei Zimmertemperatur nachweisbare Mengen von der Altersmodifikation auf.

Ähnlich verhält sich Natronlauge verschiedener Konzentration. Natronlauge von der Zusammensetzung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ löst beim Erhitzen jede Tonerdemodifikation leicht auf. Normale Natronlauge löst die Jugendform leicht, die Altersmodifikation beim Erhitzen schwierig. Das Verhalten gegenüber Natronlauge ist für die Erkennung der Modifikation charakteristischer, als dasjenige gegenüber Schwefelsäure.

Für die Kenntnis des BAYERSchen Tonerdeprozesses ist noch die Löslichkeit von Tonerdehydrat in Natronlaugen verschiedener

Konzentration bei höheren Temperaturen von Interesse. Über dieselbe soll zu einem späteren Zeitpunkte ausführlich berichtet werden. Die Bestimmung der Löslichkeit macht besonders bei niederen und mittleren Temperaturen Schwierigkeiten, da bei diesen Temperaturen sich das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Aluminatlauge nur sehr schwer einstellt. Doch läßt sich jetzt schon sagen, daß die Löslichkeit von Tonerdehydrats (β -Modifikation) in Natronlauge verschiedener Konzentration bei steigender Temperatur in dem Maße zunimmt, als die OH-Konzentration wächst.

8. Auf Grund der gewonnenen Resultate lassen sich die technisch günstigsten Bedingungen, unter denen Tonerdehydrat aus Natriumaluminatlauge nach dem Verfahren von K. J. BAYER gewonnen werden kann, näher umgrenzen.

Zunächst ergibt Fig. 1 auf S. 224, daß bei einer Lauge, welche Al_2O_3 und Na_2O im Verhältnis 1 : 1.24 enthält, die größte Ausbeute an Tonerde zu erwarten wäre, wenn man die betreffende Lauge bei dem spezifischen Gewichte 1.173 (20.8°) ausrühren würde. Man erhielte dann 86% der ursprünglich in Lösung befindlichen Tonerde ausgeschieden. Die Tabelle I auf S. 221 besagt aber, daß bei dieser Konzentration die Zersetzung erst am dritten Tage eintritt, während sie bei einer Lauge vom spezifischen Gewicht 1.24 fast spontan beobachtet wurde. Bei dieser Konzentration beträgt die Ausbeute 85%, ist also nur wenig geringer und in kürzerer Zeit zu erreichen. Jenseits 1.24 vermindert sich die Ausbeute ebenfalls, um beim spezifischen Gewicht 1.30 ca. 83% zu betragen. Höhere Konzentrationen kommen technisch nicht mehr in Betracht, da die Ausbeuten rapid fallen.

Das rationellste Ausbringen an Tonerde wird daher bei einer Lauge obiger Zusammensetzung bei einer Konzentration von zirka 1.24 spezifischen Gewichtes (gemessen bei 21°C.) zu erwarten sein. Dieser Wert stimmt mit dem Werte von 1.23 spez. Gew. gut überein, bei welchem die Tonerdefabrik zu Larne-Harbour arbeitet.¹

Mit Hilfe der Fig. 2 auf Seite 226 lassen sich die betreffenden Konzentrationen noch allgemeiner angeben; denn die Zusammensetzung der dort verzeichneten Lösungen ist unabhängig von dem

¹ *Zeitschr. f. Elektroch.* 3 (1897), 210. Allerdings findet sich in dem betreffenden Referate keine Angabe über das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ in der Lauge.

ursprünglichen Verhältnisse $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$. Diese Löslichkeitslinie gestattet weiter, die Frage zu beantworten, wie groß die Ausbeute im günstigsten Falle sein kann.

So enthält eine Lauge von der Zusammensetzung $3.3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ bei zirka 19° noch 0.4 Mole Al_2O_3 gelöst. Bei entsprechend hoher Konzentration der Natronlauge ist es theoretisch möglich, durch Erhitzen derselben mit Tonerdehydrat Natriumaluminatlösungen zu erhalten, welche Tonerde und Natron im Verhältnisse $1 : 1$ enthalten. Diese auf die Konzentration $100 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3.3 \text{ Na}_2\text{O}$ verdünnt, wären dann für $3.3 - 0.4 = 2.9$ Mole Al_2O_3 übersättigt, welche bei entsprechend langem Rührem ausfallen müßten. Die Ausbeute würde in diesem Falle 88% betragen und die günstigste darstellen, welche zu erwarten ist.

Auf analoge Weise findet man, daß eine Lauge, welche Tonerde und Natron im Verhältnisse $1 : 1.5$ enthält, auf dieselbe Konzentration wie oben verdünnt, 75.7% der ursprünglich in Lösung befindlichen Tonerde ausscheiden müßte.

Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich Natriumaluminatlösungen unter Abscheidung „kristallinen“ Tonerdehydrats zersetzen.

Das „kristallinische“ Tonerdehydrat stellt den Endzustand einer in Umwandlung begriffenen jungen Tonerdehydratmodifikation dar. Diese unter dem Einflusse der Zeit sehr langsam verlaufende Umwandlung wird durch die Gegenwart von Hydroxylionen beschleunigt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Hydroxylkonzentration. Das Verhalten des Anfangs- und Endzustandes des Tonerdehydrats gegenüber Säuren und Natronlauge ist nur quantitativ verschieden.

Es wurde die Abhängigkeit der Zersetzung von der Hydroxylkonzentration bei einer Natriumaluminatlösung, welche Al_2O_3 und Na_2O im Verhältnisse $1 : 1.24$ enthielt, qualitativ und quantitativ verfolgt. Es wurde die Zusammensetzung der Lösungen ermittelt, welche bei konstanter Temperatur mit der durch die Zersetzung gebildeten Ausscheidung im Gleichgewichte stehen. Die Natur dieser Ausscheidung läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Nach dem Waschen mit Wasser kommt ihr die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ zu.

Auf Grund der gewonnenen Resultate wurden die günstigsten Bedingungen näher umgrenzt, unter denen Tonerdehydrat nach dem BAYERSchen Verfahren aus Natriumaluminatlösungen gewonnen werden kann.

Herr M. SCHIFFERES hat mich bei der Ausführung der Analysen in dankenswerter Weise unterstützt.

Wien, Technologisches Gewerbe-Museum, Juni 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1904.

Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren. Die Thioglykolsauren Salze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ISSER DAVIDSOHN.

Die Anwendung elektrochemischer Untersuchungsmethoden auf Doppelsalze und Komplexverbindungen hat es sicher gestellt, daß ein naher Zusammenhang zwischen der Neigung zur Komplexbildung und den sonstigen Affinitätsäußerungen der Einzelionen besteht, eine Erkenntnis, die in den Anschauungen über „Elektroaffinität“ von ABEGG und BODLÄNDER ihren Ausdruck findet. Hauptsächlich untersucht sind in dieser Beziehung, die als Kationen fungierenden Elemente: es nimmt bei diesen im allgemeinen mit abnehmender Elektroaffinität die Neigung zu Komplexbildungen zu.

Viel weniger berücksichtigt in ihrer Rolle bei diesen Vorgängen sind aber bisher die als Anionen auftretenden Elemente. Nur bei den Halogenen und den ihnen nahe verwandten Cyan- und Rhodanionen sind einige systematische Untersuchungen hierüber angestellt. Es ist dies dadurch erklärlich, daß außer den eben angeführten, die elektronegativen Elemente, meist nur in ihren mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzten Anionen in Betracht kommen, so daß die Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der Komplexbildung und der Elektroaffinität des Elementes wesentlich schwieriger ist. Das Bestreben jedoch, hier die Neigung zur Komplexbildung durch die Strukturformel der betreffenden Ionen erklären zu wollen, ist, wie die Strukturformeln in der anorganischen Chemie überhaupt, wohl mit Recht durch die Erfolge elektrochemischer Betrachtungsweise in Mißkredit gekommen.

Immerhin läßt sich jedoch nachweisen, daß gewisse mit Sicherheit in den zusammengesetzten Anionen nachweisbare Atomgruppen die Neigung zur Komplexbildung wesentlich beeinflussen. Durch die nachfolgenden Versuche sollte erwiesen werden, ob der in den

Thiosäuren vorhandenen Sulfhydrylgruppe SH diese Eigenschaft zukommt und ob infolgedessen die Thiosäuren etwa stark komplexe Verbindungen auch mit solchen elektropositiven Elementen bilden, die sonst zur Komplexbildung weniger Neigung zeigen.

Dafs im allgemeinen schwefelhaltige Verbindungen leicht Komplexsalze bilden, ist schon lange bekannt. Organische Sulfine bilden den Metallammoniak entsprechenden Salze, Thioharnstoff¹ vereinigt sich sogar mit Alkalihalogeniden zu Komplexsalzen und von den Säuren des Schwefels bildet die schweflige Säure sowie die Thioschwefelsäure zahlreiche derartige Verbindungen. Das Bestreben, diese Beobachtung strukturell zu erklären, war eine wesentliche Veranlassung dazu, der schwefligen Säure die sogenannte asymmetrische Formel $\text{O}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ zu zuerteilen, in der das komplex gebundene Metallatom die Stelle des direkt an den Schwefel gebundenen Wasserstoffatoms einnehmen sollte, eine Annahme, die wie oben angeführt, jedoch kaum zu beweisen ist.

War nun tatsächlich, wie es nach allen diesen Beobachtungen sehr wahrscheinlich ist, der Schwefelgehalt dieser Verbindungen die Ursache der ausgesprochenen Neigung zur Komplexbildung, so war zu erwarten, dafs die Thioschwefelsäure, die sehr wahrscheinlich eine Sulfhydryl-Gruppe enthält, besonders zahlreiche Komplexverbindungen bildet. Soweit die Metaldoppelsalze der Thioschwefelsäure bekannt sind, ist dies der Fall: die Silbersalze, die Kuprodoppelsalze, die Goldverbindungen zeigen unzweifelhaft stark komplexen Charakter und in neuester Zeit ist die Komplexität einiger dieser Anionen auch durch physikalische Messungen von v. EULER bewiesen.² Die grofse Unbeständigkeit vieler dieser Metallthiosulfate, ihr leichter Zerfall in Sulfide und Schwefeldioxyd, macht jedoch die systematische Untersuchung dieser Körper sehr schwierig und erlaubt daher auch nicht die Feststellung, ob hier, wie zu erwarten war, auch Metall von stark ausgeprägt elektropositiver Eigenschaft in komplexe Anionen eintreten könne.

Diese Erwägung, die sich bei der Untersuchung einiger komplexer Sulfite und Thiosulfate³ aufdrängte, führte zu der Folgerung, dafs man beständigere Komplexe erhalten müfste, wenn man die Salze von organischen Thiosäuren darstellte, die insoweit der Thio-

¹ ROSENHEIM und LOEWENSTAMM, *Z. anorg. Chem.* **34**, 62.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 1704.

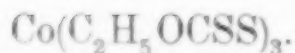
³ ROSENHEIM und STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* **25**, 72.

schwefelsäure analog sind, als sie wie diese eine SH-Gruppe und OH-Gruppe im Molekül vereinigen, deren größere Beständigkeit aber andererseits schon darin zum Ausdruck kommt, daß sie als freie Säuren existenzfähig sind.

Die einfachst zusammengesetzten Säuren, die der ersten Bedingung genügen, sind die Thioderivate der Kohlensäure, die Thio-kohlensäure $\text{OC} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und die Dithiokohlensäure $\text{SC} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Begreiflicherweise sind diese beiden Säuren aber in freiem Zustande nicht existenzfähig, da sie sofort in CO_2 und SH_2 , bzw. in CS_2 und H_2O zerfallen. Die von ihnen sich ableitenden beständigen Ester-säuren, die Alkylthiokohlensäuren, bzw. die Xanthogensäuren erlauben aber keinen direkten Vergleich mit der Thioschwefel-säure, da sie einbasisch sind und Doppelsalze nicht bilden. Immerhin haben die schon mehrfach besonders von HASSLIWETZ¹ genauer untersuchten einfachen Metallsalze der Äthylxanthogensäure (ausgenommen natürlich die Alkali- und Erdalkalisalze) alle Eigenschaften nicht normal dissoziierender Komplexsalze. Die Unlöslichkeit der Verbindungen in Wasser oder verdünnten Säuren, ihre Löslichkeit in organischen Solventien besonders in Schwefelkohlenstoff, ihre charakteristische von der Ionenfarbe der Metalle verschiedene Färbung — das Zinnoxidulsalz z. B. ist gelb, ebenso das Bleisalz, das Chromisalz dunkelblau, das Nickelsalz braunschwarz u. s. w. — beweisen dies mit Sicherheit.

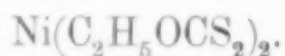
Einige dieser Xanthogensauren Salze wurden erneut dargestellt und beinahe überall konnten die Angaben von HASLIWETZ bestätigt werden. Nur in einem Falle beim Xanthogensauren Kobalt wurde eine charakteristische Abweichung konstatiert, die ebenfalls mit großer Bestimmtheit für das Vorliegen eines Komplexsalzes spricht. Wird eine alkoholische Lösung von Kaliumxanthogenat mit überschüssigem Kobaltchlorür gekocht, so kristallisieren aus der grünen Lauge schwarzgrüne schöne Kristallnadeln aus. Dieses Salz ist nun im Gegensatz zu den Angaben von HASSLIWETZ, der es als Kobalttoxanthogenat $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)$ anspricht ein Kobaltisalz. Seiner Neigung entsprechend, in Komplexverbindungen meist in dreiwertiger Form aufzutreten, hat das Kobalt sich oxydiert. Die eigenen Analysen von HASSLIWETZ stimmen übrigens abgesehen von einer offenbar falschen Kobaltbestimmung viel besser auf die Formel des Kobaltixanthogenats.

¹ *Lieb. Ann.* 122, 87.



Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$		Erhalten:			Erhalten von HASSLIWETZ	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$
Co	13.98	13.17	13.66	13.53	20.10 (!)	19.87 %
C	25.59	25.39	24.97		25.30	23.84
H	3.55	3.47	3.67		3.58	3.31
S	45.50	45.61	44.94		44.70	42.38

Das Nickelsalz dagegen ist dem Charakter des Metalls entsprechend eine Verbindung des zweiwertigen Elementes. Es ist seiner Farbe und Löslichkeit nach — es kristallisiert aus Äther in glänzenden braunen Tafeln — unzweifelhaft komplexer Natur.



Berechnet		Erhalten	Erhalten (HASSLIWETZ)
Ni	19.33	19.71	19.57 %
C	24.00	23.81	24.30
H	3.33	3.30	3.66
S	42.66	42.50	43.19

Die Trithiokohlensäure ist im freien Zustande beständig, genügt aber der ersten oben aufgestellten Bedingung neben einer SH-Gruppe eine OH-Gruppe zu enthalten, nicht. Immerhin ist auch diese Thiosäure in hohem Grade geneigt, Komplexsalze zu bilden, wie die Versuche von HOFMANN und WIEDE,¹ sowie von HOFMANN und HÖCHTLEN² beweisen.

Als vollständiges Analogon der Thioschwefelsäure in der angegebenen Richtung ist jedoch die Thioglykolsäure $\text{CH}_2\text{SH} - \text{COOH}$ zu bezeichnen. In freiem Zustande ziemlich beständig, ist sie zur Bildung wohl charakterisierter Salze sehr geneigt. CLAEISSON³ der diese zuerst eingehender untersuchte, unterscheidet drei verschiedene Arten von Salzen, je nachdem das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe, der Sulfhydrylgruppe oder beide durch Metall ersetzt sind. Salze des ersten Typus bilden nach ihm nur die Alkalien, Erdalkalien und einige Metalle der Eisengruppe, Salze der zweiten Art die Schwermetalle, „die zum Schwefel eine große Verwandtschaft haben“, während die „basischen Salze“ der dritten Art nur von Alkalien und Erdalkalien existieren sollen, bei den Alkalien aber

¹ *Z. anorg. Chem.* 11, 379; 14, 263.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1146.

³ *Lieb. Ann.* 187, 113.

nicht kristallisierbar sind. Die Salze des zweiten Typus bezeichnet CLAESSON schon als „selbständige Säuren, die mit anderen Metallen Salze bilden“, also als Komplexsäuren nach unserer heutigen Terminologie.

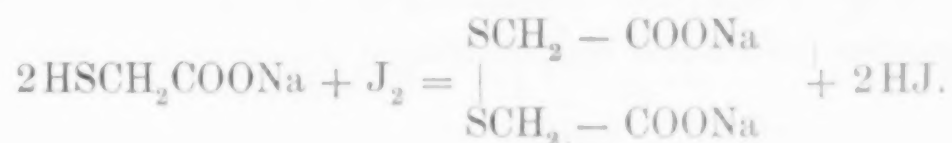
Bei den vorliegenden Versuchen kam es darauf an, festzustellen, ob Metalle, die vermöge ihrer stark elektropositiven Eigenschaften beständigere Komplexsäuren sonst nicht bilden, hier sich anders verhalten und zu diesem Zwecke wurden einige Salze der Thioglykolsäure dargestellt und in dieser Richtung untersucht.

Die Thioglykolsäure wurde nach der Vorschrift von CLAESSON (l. c.) durch Einwirkung von Alkalisulfhydraten auf Monochloressigsäure dargestellt. In manchen Fällen war die Isolierung der freien Säure nicht notwendig und es wurden dann nur Lösungen des Natrium- oder Kaliumsalzes dargestellt. Diese Lösungen sind jedoch, ebenso wie die freie Säure, außerordentlich leicht oxydabel, wie auch schon CLAESSON angibt. Sie gehen sehr leicht in Salze der

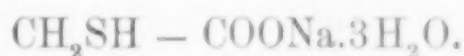
$$\begin{array}{c} \text{SCH}_2 - \text{COOR} \\ | \\ \text{SCH}_2 - \text{COOR} \end{array}$$

Dithioglykolsäure über und müssen deshalb vor dem Gebrauch meist frisch dargestellt werden.

Diese leichte Oxydierbarkeit erleichtert andererseits außerordentlich die Analyse der Thioglykolate, da man auf ihr eine der Titration von Thiosulfaten ganz analoge jodometrische Bestimmungsmethode aufbauen kann. In Bikarbonat-alkalischer Lösung verläuft dieselbe quantitativ nach der Gleichung:



Thioglykolsaures Natrium. Das Mononatriumthioglykolat erhält man beim Einengen der durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf Chloressigsäure nach CLAESSON erhaltenen Lösung. Es kristallisiert bei starker Konzentration in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und reagiert neutral.



Berechnet:

Na 13.68
S 19.05

Erhalten:

13.46 %
19.29

Beim Trocknen über Schwefelsäure geht es in ein Monohydrat über.



Berechnet:		Erhalten:
Na	17.42	16.81 %
S	24.24	24.73

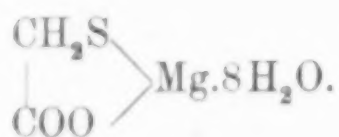
Das Dinatriumthioglykolat wurde im Gegensatz zu den Angaben von CLAESSON durch Einengen einer Lösung des Mononatriumsalzes unter Zusatz von 1 Mol. Ätznatron über Schwefelsäure im Vakuum in sehr leicht löslichen Prismen erhalten. Die Lösung des Salzes reagiert stark alkalisch.



Berechnet:		Erhalten:
Na	26.74	27.04 26.81 %
S	18.61	19.23

Thioglykolsaures Ammonium. Leitet man in eine absolut ätherische Lösung der freien Säure gasförmiges trockenes Ammoniak ein, so erhält man ein farbloses Öl, das in einer Kältemischung zu Prismen des Ammoniumsalzes erstarrt. Dasselbe ist außerordentlich zersetzlich und gibt sofort Ammoniak an der Luft ab.

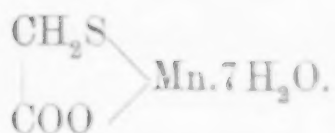
Thioglykolsaures Magnesium. Aus einer mit frisch gefälltem Magnesiumhydrat abgesättigten Lösung der freien Säure kristallisieren bei starker Konzentration durchsichtige weiße Prismen.



Berechnet:		Erhalten:
Mg	9.30	8.96 %
S	12.40	12.81

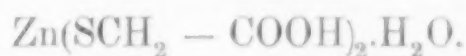
Das Salz ist leicht in Wasser löslich und das Magnesium ist durch alle üblichen Reaktionen in der Lösung nachweisbar.

Thioglykolsaures Mangan. Das Salz scheidet sich aus einer durch Einwirkung von Mangankarbonat auf Thioglykolsäure erhaltenen Lösung in rosaweißen schwerlöslichen Prismen ab. Auch hier ist das Mangan nicht komplex gebunden.



Berechnet:		Erhalten:	
Mn	20.29	20.17 %	
S	11.81	11.74	11.53

Thioglykolsaures Zink. Zum Unterschied von diesen letzten beiden Salzen ist im Zinksalze das Metall stark komplex gebunden. Man erhält es sowohl durch Auflösen von metallischem Zink in Thioglykolsäure, das unter heftiger Wasserstoffentwicklung vor sich geht, wie durch Absättigung von Thioglykolsäure mit Zinkoxyd in weissen schwer löslichen Kristallnadeln. Es ist leicht löslich in Ammoniak, Ätzalkalien, Alkalikarbonatlösungen, ein Beweis dafür, daß es als eine komplexe Zinkthioglykolsäure anzusehen ist. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Lösungen des Salzes Zinksulfid ausgefällt.



Berechnet:		Erhalten:	
Zn	24.53	24.41	24.84 %
S	24.15	23.81	23.97

Aus einer in der Siedehitze mit Zinkoxyd abgesättigten konzentrierten Lösung von Mononatriumthioglykolat kristallisieren beim Erkalten weisse in Wasser leicht lösliche Nadeln aus. Auch in dieser Verbindung ist das Zink stark komplex gebunden, durch Alkali nicht fällbar.



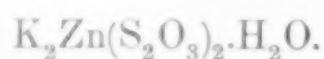
Berechnet:		Erhalten:		
Na	8.88	8.53	9.06	9.18 %
Zn	25.09	24.80		24.83
S	18.53	18.64	18.63	18.29

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Baryumchlorid, so fällt ein flockiger weisser Niederschlag aus, der beim Aufkochen sich kristallinisch zu Boden setzt.

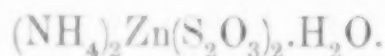


Berechnet:		Erhalten:	
Ba	23.18	22.55	22.58 %
Zn	22.00	21.59	
S	16.24	16.15	16.38

In diesen Salzen liegen also unzweifelhaft Verbindungen einer komplexen Zinkthioglykolsäure vor. Derartige stark komplexe Verbindungen des Zinks, in denen das Metall im komplexen Anion enthalten ist, sind bisher kaum bekannt; denn im komplexen Zinkcyanion ist die Komplexbindung ziemlich schwach. Es wurden deswegen zum Vergleich die bisher noch unbekannten Zinkalkalithiosulfate dargestellt. Durch Zusatz fein gepulverten Baryumthiosulfats im Überschusse zu einer wässrigen Lösung von Zinksulfat und mehrtägiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine baryum- und schwefelsäurefreie Lösung von Zinkthiosulfat dargestellt. Beim Einengen in der Wärme sowohl wie in der Kälte zersetzte sich die Lösung unter Abscheidung von Schwefelzink; wurde sie jedoch mit einem Überschusse eines Alkalithiosulfats versetzt, so trat eine Zersetzung beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure nicht ein. Aus diesen Lösungen schieden sich bei Sirupkonsistenz lange weisse Prismen eines Kalium- und Ammoniumsalzes ab, während ein Natriumsalz nicht zur Kristallisation zu bringen war.



	Berechnet:	Erhalten:
K	20.26	20.69 %
Zn	16.88	16.05
S ₂ O ₃	58.18	58.73



	Berechnet:	Erhalten:
NH ₄	10.48	10.53 %
Zn	18.95	18.94
S ₂ O ₃	65.31	65.36

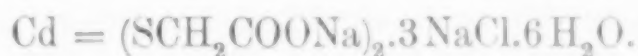
Beide Salze sind in Wasser außerordentlich leicht löslich und geben sämtliche Ionenreaktionen des Zinks. Im Gegensatz zu den Zinkdoppelthioglykolaten ist hier also von Komplexbildung des Zinks keine Rede. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit der Messung der „Komplexverfallkonstanten“ durch Bestimmung der elektromotorischen Kräfte durch H. v. EULER,¹ worauf weiter unten noch zurückgekommen wird.

Thioglykolsaures Kadmium. Eine derartige Verbindung hat schon CLAESSON durch Umsetzung von Monokaliumthioglykolat

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 1704.

mit Kadmiumsulfat dargestellt und als Kadmiumsalz einer Kadmiumthioglykolsäure bezeichnet: $\text{Cd} = (\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Cd}$.

Sättigt man eine Lösung von Mononatriumthioglykolat mit Kadmiumkarbonat ab, so erhält man aus der stark eingeeengten Lauge ein in schönen Prismen kristallisierendes Salz. Dasselbe war, da die Lösung des Natriumthioglykolats wesentliche Mengen Natriumchlorid enthielt, ein Doppelsalz des Kadmiumnatriumthioglykolats $\text{Cd} = (\text{SCH}_2\text{COONa})_2$ und stimmte, wie mehrfache Analysen zeigten, auf die Formel:



Berechnet:		Erhalten:		
Na	18.50	18.75	18.74	19.06 %
Cd	18.02	17.98	17.91	18.00
S	10.29	10.20	9.96	9.50
H ₂ O	17.38		16.78	

Merkwürdiger Weise konnte diese Verbindung durch Umkristallisieren nicht vom Chlornatrium befreit werden, sondern behielt dabei ihre unveränderte Zusammensetzung. In diesem Salz ist das Kadmium stark komplex gebunden: von allen Ionenreaktionen des Metalles ist nur die Fällung durch Schwefelwasserstoff unverändert.

Bei Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Salzes fällt ein flockiger, beim Kochen kristallinisch werdender Niederschlag aus, das kadmiumthioglykolsaure Baryum:



Berechnet:		Erhalten:	
Ba	18.24		18.08 %
Cd	14.89	14.84	14.83
S	8.50	8.79	8.62

Thioglykolsaures Nickel. Durch Absättigung von Mononatriumthioglykolat mit Nickelkarbonat erhält man aus einer grünlich-braunen Lösung das Nickelnatriumsalz in grünen gelbstichigen Nadeln.



Berechnet:		Erhalten:	
Na	12.89		13.23 %
Ni	16.53		16.88
S	17.93		18.23

Das Salz ist in Wasser löslich und enthält zum Unterschied von den Zink- und Kadmiumsalzen das Nickel nicht oder nur außerordentlich schwach komplex gebunden. Sämtliche Ionenreaktionen des Metalls treten ohne weiteres ein und Chlorbaryum fällt aus der Lösung kein analoges Baryumsalz aus.¹

Thioglykolsaures Kobalt. Diese Verbindungen sind dagegen wiederum als Salze einer sehr beständigen Kobaltthioglykolsäure anzusehen.

Sättigt man freie Thioglykolsäure mit Kobaltkarbonat in der Siedehitze ab, so erhält man eine tief braunrote Lösung, die eine außerordentlich intensive Färbung besitzt, so daß selbst sehr stark verdünnte Lösungen noch purpurrot gefärbt sind. Die stark konzentrierte Lösung liefert ein sehr leicht in Wasser lösliches kristallinisches braunrotes Salz, das nach der Analyse als ein saures Kobaltsalz der komplexen Kobaltothioglykolsäure $\text{Co}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ aufzufassen ist.



Berechnet:

Co 24.02

S 17.37

Erhalten:

23.98 23.65 %

17.45 17.59 17.57

Das Salz ist hiernach ein vollständiges Analogon eines schon von CLAESSON beschriebenen sauren Baryumsalzes der Merkuritthioglykolsäure $[\text{Hg} = (\text{SCH}_2 - \text{COO})_2]_2 \text{BaH}_2$.

Das Natriumsalz der Kobaltothioglykolsäure erhält man aus der mit Kobaltkarbonat abgesättigten Lösung des Mononatriumthioglykolats in dunkelrotbraunen Kristallnadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer.



Berechnet:

Na 11.71

Co 15.01

S 16.29

Erhalten:

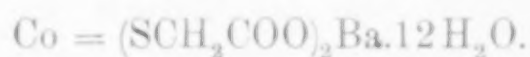
12.16 12.02 %

14.47 14.43

16.31 16.89

¹ Hat man zur Darstellung des Nickelsalzes, das käufliche kobalthaltige Nickelkarbonat angewendet, so ist die erhaltene Lösung rotbraun gefärbt. Aus der Lösung des Nickelnatriumsalz fällt dann bei Zusatz von Chlorbaryum ein flockiger rotbrauner Niederschlag, des komplexen Baryumkobaltthioglykolates aus. Die dann verbleibende Lösung des Nickelsalzes ist vollständig frei von Kobalt.

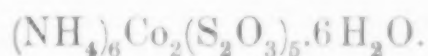
Aus der Lösung dieses Salzes werden sowohl durch Silbernitrat wie durch Baryumchlorid flockige tiefbraune Niederschläge quantitativ gefällt. Das Baryumsalz wurde lufttrocken analysiert.



Berechnet:	Erhalten:
Ba 23.14	22.90 22.64 %
Ca 9.97	10.01
S 10.81	11.24

In allen diesen Salzen ist das Kobalt ein sehr stark komplex gebundener Bestandteil des Anions. Die meisten Ionenreaktionen des Metalles — Fällung durch Ätzalkalien, Alkalikarbonate — treten nicht auf. Nur in der ersten Verbindung, dem Kobaltosalz der komplexen Säure, mußte das als Kation fungierende Kobalt noch durch Alkalihydrat fällbar sein. Es wurde tatsächlich aus diesen Lösungen durch Alkalilauge in der Kälte ein Teil des Metalls als Hydroxyd niedergeschlagen, während im alkalischen Filtrate erst nach längerem Kochen eine weitere Fällung durch Spaltung des Komplexes hervorgerufen wurde.

Zum Vergleiche der Thioglykolsäure mit der Thioschwefelsäure wurde hier ebenso wie beim Zinksalze die noch unbekannten Alkalikobaltothiosulfate dargestellt. Nur das Ammoniumsalz wurde in der bei der Zinkverbindung beschriebenen Weise in kristallinischer Form erhalten. Es schied sich aus sirupöser Lösung in grünlich-blauen großen Prismen aus.



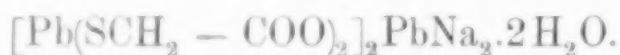
Berechnet:	Erhalten:
NH ₄ 12.08	11.77 %
Co 13.20	13.21
S 35.79	36.32

Trotzdem die blaue Färbung des Salzes für komplexe Bindung des Kobalts spricht, zeigt das Metall seine sämtlichen Ionenreaktionen; die wässrige Lösung des Salzes hat auch die hellrosa Färbung nicht komplexer Kobaltosalze. Im Gegensatz zu den stark komplexen Kobaltothioglykolaten ist das Kobaltothiosulfat also nicht oder nur äußerst schwach komplex.

Das thyoglykolsaure Quecksilber hat CLAEISSON schon sehr eingehend untersucht und durch Darstellung einiger Salze nachge-

wiesen, daß es als komplexe Merkurithioglykolsäure $\text{Hg}(\text{SCH}_2 - \text{COOH})_2$ aufzufassen ist.

Thioglykolsaures Blei. Diese Verbindung ist ebenfalls schon von CLAESSON dargestellt und als Bleisalz der Bleithioglykolsäure $\text{Pb}(\text{SCH}_2 - \text{COO})_2\text{Pb}$ bezeichnet worden. LIEBERMANN und LANGE¹ haben später seine Angaben bestätigt. Man erhält die Verbindung durch Fällung der freien Säure oder der Alkalisalze mit Bleisalzen. Sättigt man eine Lösung von Mononatriumthioglykolat mit Bleikarbonat in der Siedehitze ab, so kristallisieren aus der eingedampften farblosen Lösung lange gelbe Nadeln aus. Die Verbindung ist sehr leicht in Wasser löslich und das Blei wird durch Ätzkalk oder durch Alkalikarbonat nicht ausgefällt. Die Analyse stimmt auf die Formel:



Berechnet:		Erhalten:	
Na	4.33	4.19	4.28 %
Pb	58.42	57.73	57.98
S	12.04	12.35	11.96

Das Salz wäre hiernach als ein Bleinatriumdoppelsalz der Bleithioglykolsäure aufzufassen.

Thioglykolsaures Kupfer. Die Analogie der Thioglykolsäure mit der Thioschwefelsäure tritt im Verhalten der Kupferverbindungen besonders deutlich zutage. Setzt man Kuprisalze zu den Salzen beider Säuren, so tritt in jedem Falle eine Reduktion zu einwertigem Kupfer ein bei der Thioglykolsäure, wie schon CLAESSON² nachgewiesen hat, unter Bildung von Dithioglykolsäure. Während ein Kuprothiosulfat nicht beständig ist, hat CLAESSON eine Kuprothioglykolsäure $\text{CuSCH}_2 - \text{COOH}$ und ein Baryumsalz $(\text{CuSCH}_2\text{COO})_2\text{Ba}$ isoliert. Die freie Säure, ein weißer Niederschlag, löst sich leicht in Alkalien.

Durch Absättigung einer Lösung von Mononatriumthioglykolat mit Kupferkarbonat erhält man eine braune Lösung, aus der beim Eindampfen sehr leicht lösliche, grünlichweiße Kristallnadeln sich abscheiden. Das Salz wird durch Alkalien nicht zersetzt; Säuren fällen aus der wässrigen Lösung die freie Kuprothioglykolsäure aus. Die Analyse des Körpers ergab Werte, die auf folgende komplizierte Formel stimmen:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 14 (1881), 1265.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 14 (1881), 409.

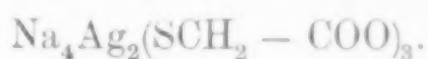


Berechnet:		Erhalten:	
Na	9.02		8.72 %
Cu	41.60		42.65
S	16.70		16.74

Diese Formel soll jedoch als eine definitive noch nicht angesehen werden, da ähnlich komplizierte Verhältnisse vorzuliegen scheinen wie bei den Alkalikuprothiosulfaten¹, die noch ein eingehenderes Studium verlangen. Jedenfalls enthalten diese Verbindungen, was für die vorliegende Untersuchung das wichtigste ist, eine stark komplexe Kuprothioglykolsäure.

Thioglykolsaures Silber. CLAEISSON hat durch Fällung von Thioglykolsäure mit Silbersalzen silberthioglykolsaures Silber als weissen amorphen Niederschlag erhalten. Diese Verbindung ist in Ätzalkalien nicht vollständig löslich, sondern zersetzt sich dabei grösstenteils unter Bildung von Schwefelsilber.

Setzt man dagegen zu einer stark alkalischen Lösung von Natriumthioglykolat Silbernitrat hinzu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich nicht mehr beim Umrühren löst, engt die Lösung im Vakuum ein und versetzt sie dann mit absolutem Alkohol, so erhält man eine eigelbe kristallinische Verbindung. Dieselbe reagiert stark alkalisch, ist leicht in Wasser löslich, gibt mit Ätzalkalien und Alkalikarbonaten keine Silberfällung. Beim Ansäuern der Lösung fällt silberthioglykolsaures Silber aus, bei Zusatz von Erdnitraten amorphe flockige silberthioglykolsaure Erdsalze.



Berechnet:		Erhalten:	
Na	15.91	16.16	15.82 %
Ag	37.37	37.38	37.06
S	16.61	16.60	15.98

Die Verbindung ist in der Zusammensetzung ganz analog dem Natriumsilberthiosulfat $\text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

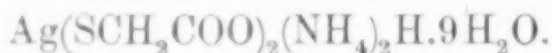
In einer Lösung von Ammoniumthioglykolat löst sich Silberchlorid in grossen Mengen auf. Sättigt man diese vollständig in der Siedehitze, so scheiden sich glänzende Kristallnadeln aus. Sie sind in Wasser unlöslich, in Salpetersäure und in Salzsäure ohne Abscheidung von Chlorsilber löslich.

¹ ROSENHEIM UND STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 72.



Berechnet:		Erhalten:	
NH ₄	7.90	7.45	%
Ag	50.23	50.04	
S	14.88	14.84	

Löst man diese Verbindung in Ammoniumthioglykolat, so erstarrt die Lösung alsbald zu einem Brei feiner weißer Nadeln die sind in Wasser leicht löslich, weder mit Alkalien, Alkalikarbonaten, noch mit Salzsäure eine Reaktion auf Silber geben.



Berechnet:		Erhalten:	
NH ₄	6.98	6.80	6.77 %
Ag	22.18	22.07	
S	13.15	13.31	13.08

In sämtlichen dargestellten Silbersalzen ist also das Silber sehr stark komplex gebunden.

Nach diesen Erfahrungen bei den zwei- und einwertigen Metallen war es von vornherein selbstverständlich, daß die Verbindungen dreiwertiger Elemente ausgesprochene komplexe Säuren sein würden. Mit Aluminium, Chrom und dreiwertigem Eisen — letzteres wurde dabei reduziert — konnten gut isolierbare Verbindungen bisher nicht dargestellt werden; dagegen ergaben Wismut, Antimon und Arsen schön charakterisierte Salze.

Thioglykolsaures Wismut. CLAEISSON erhielt durch Umsetzung von Kaliumthioglykolat mit Wismutnitrat eine Wismutthioglykolsäure $\text{Bi}(\text{SCH}_2 - \text{COOH})_3$ in unreiner Form. Löst man in wässriger freier Thioglykolsäure unter Erwärmung, jedoch nicht im Sieden, Wismutkarbonat auf und versetzt die erhaltene gelbe Lösung mit gleichen Mengen Alkohol, so scheidet sich nach einigem Stehen ein tiefgelber kristallinischer Niederschlag aus. Die Verbindung löst sich schwer im Wasser zu einer fast farblosen Lösung, die mit Alkalikarbonaten und Ätzalkalien sich gelb färbt und zuerst keinen Niederschlag ergibt. Nach einigem Stehen scheidet sich aus den alkalischen Lösungen jedoch Wismutoxyd ab.



Berechnet:		Erhalten:	
Bi	43.44	43.60	43.59 %
S	19.93	19.29	15.59

Setzt man zu einer siedenden Lösung von Thioglykolsäure Wismutkarbonat, so erhält man ein tiefgelbes in Wasser ganz unlöslich kristallinisches Pulver, das als wismutthioglykolsaures Wismut anzusprechen ist.



Berechnet:

Bi 60.68

Erhalten:

60.75 60.51 %

Läßt man endlich eine bei mittlerer Temperatur mit Wismutkarbonat teilweise abgesättigte Lösung von Thioglykolsäure über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so erhält man schöne gelbe Kristallnadeln. Sie sind in Wasser leicht löslich und die erhaltene, stark sauer reagierende Lösung liefert beim Aufkochen die vorige unlösliche Verbindung. Die Analyse des Salzes führt zu der Formel



Berechnet:

Bi 24.55

S 22.68

Erhalten:

24.11 23.83 %

22.63 23.14 23.20

In diesen drei Verbindungen ist das Wismut komplex, wenn auch nicht stark komplex gebunden. Durch Wasser werden keine basischen Salze abgeschieden, durch Ätzalkalien und Ammoniak zuerst kein Wismuthydrat gefällt, doch erleiden die alkalischen Lösungen beim Stehen allmählich Zersetzung.

Durch Absättigung der Lösungen von Monoalkalithioglykolaten mit Wismutkarbonat erhält man Salze der Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{COOR})_3$. Diese tiefgelben kristallinen Verbindungen sind leicht in Wasser löslich und ihre Lösungen verhalten sich in bezug auf die Ionenreaktionen des Wismuts wie die obenbeschriebenen Salze. Es sind Salze des mittelstark komplexen Anions $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{COO})_3'''$ und entsprechen in ihrer Zusammensetzung und auch Farbe den neuerdings von HAUSER¹ untersuchten Wismutalkalithiosulfaten $\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3\text{R})_3$. Es wurde dargestellt ein in gelben Prismen kristallisierendes Kaliumsalz.



Berechnet:

K 16.64

Bi 29.58

S 13.23

Erhalten:

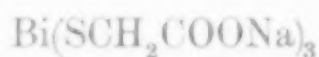
17.25 %

29.38

12.72

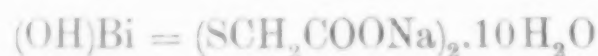
¹ Z. anorg. Chem. 35, 1.

Das Natriumsalz, das sich aus sirupöser Lösung mikrokristallinisch abscheidet, wurde nicht ganz analysenrein erhalten und enthielt stets etwas Natriumkarbonat, schien aber, wie die Analysen zeigten, der Formel



zu entsprechen.

Aus einer in der Siedehitze, mit frisch gefällten Wismuthhydrat abgesättigten Lösung des Mononatriumthioglykolats schieden sich beim Eindampfen zu Kristallwarzen vereinigte gelbe Kristallnadeln ab, deren Analyse zu der Formel führt:



Berechnet:		Erhalten:	
Na	7.29	7.57	7.33 %
Bi	32.96	33.05	32.93
S	10.14	10.37	10.56

Aus den wässerigen Lösungen aller dieser Salze wird durch Baryumchloryd ein gelber flockiger Niederschlag eines komplexen Baryumsalzes gefällt.

Antimonthioglykolsäure. Aus der Lösung von Antimontrioxyd in Thioglykolsäure kristallisieren beim Erhalten sofort durchsichtige schöne Pyramiden aus



Berechnet:		Erhalten:	
Sb	19.70	19.62	19.65 %

Die Verbindung ist, wie zu erwarten war, sehr stark komplex und gibt mit Alkalien gut kristallisierende Salze.

Arsenthioglykolsäure. Diese Verbindung verhält sich wie das Antimonsalz, sie kristallisiert in schönen durchsichtigen Tetraedern.



Berechnet:		Erhalten:	
As	21.01	20.75	%
S	26.90	27.47	27.08

Auch hier sind leicht Alkalisalze dieser Säure zu erhalten.

Durch vorstehende Versuche dürfte zur Genüge erwiesen sein, daß die Thioglykolsäure in hervorragendem Maße dazu neigt, mit Metallen, selbst von verhältnismässig stark elektropositiven Eigenschaften, wie z. B. das Zink, komplexe Anionen zu bilden. Um dieses aus der Beobachtung der chemischen Reaktionen gefolgerte mehr qualitative Ergebnis auch quantitativ zu kontrollieren, hatte Herr H. v. EULER in Stockholm die große Liebesswürdigkeit, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei, die „Komplexzerfallkonstante“ einiger Metallthioglykolate durch Messung elektromotorischer Kräfte zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden Ketten nach dem Schema: Metall, Lösung des komplexen Metallsalzes, Lösung eines nicht komplexen Metallsalzes, Metall hergestellt und aus den bekannten Konzentrationen der Lösungen und der gemessenen elektromotorischen Kraft nach den in den Arbeiten von BODLÄNDER¹ und von EULER² angegebenen Methoden die „Beständigkeitskonstante“ (nach BODLÄNDER) bzw. ihre Reziproke, die „Zerfallkonstante“ (nach EULER) berechnet. Im vorliegenden Falle machten nun die Messungen wegen der leichten Oxydierbarkeit des Natriumthioglykols große Schwierigkeiten. Immerhin konnte mit Bestimmtheit festgestellt werden, indem die Komplexsalzlösungen durch Zusatz der Metallsalze zu einer Lösung des Dinatriumthioglykols dargestellt wurden, daß verglichen mit den entsprechenden Thiosulfaten, die früher gemessen waren³, die Zerfallkonstanten des kadmium- sowie des bleithioglykolsauren Natriums mindestens eine Million mal kleiner sind und der Größenordnung entsprechen $K > 10^{-15}$. Auch Zink bildet hier starke Komplexe, während beim Thiosulfat Komplexbildung nicht nachweisbar war. Es scheinen hier also durchgehends die beständigsten der bisher bekannten Schwefelkomplexe vorzuliegen.

Ganz ähnlich wie die Thioglykolsäure scheinen sich in bezug auf die Komplexbildungen die beiden Thiomilchsäuren zu verhalten. Nach einigen Versuchen von LOVÉN⁴ sind die Quecksilber-, Blei-, Silber-Platin-Kupfersalze als Komplexsäuren anzusprechen, wenigstens

¹ Festschrift f. R. DEDEKIND, Braunschweig 1901. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3934.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1857. 2878. 3400; 37 (1904), 1704.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1704.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* [2] 29, 366.

bei der α -Säure $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{SH})-\text{COOH}$, die genauer untersucht ist. Auch hier scheint Zink ungewöhnlich beständige Komplexe zu bilden, wie daraus hervorgeht, daß intensive Farbenreaktionen des Thiomilchsäureions bei Anwesenheit von Zinksalz ausbleiben. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen zur Feststellung eines eventuellen Zusammenhanges zwischen der Stärke der Komplexbindung und der Konstitution der Säure würde bei diesen beiden Isomeren von wesentlichem Interesse sein.

Bei der ausgesprochen starken Neigung der Weinsäure zur Komplexbildung war anzunehmen, daß eine Thioweinsäure oder gar ein Dithioweinsäure diese Fähigkeiten in wesentlich verstärktem Maße zeigen würden. Es wurden deswegen zahlreiche Versuche unternommen, um diese noch unbekannten Säuren darzustellen, bisher allerdings mit negativem Resultate. Nur Derivate der Thioäpfelsäure $\text{COOH}-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ wurden erhalten; jedoch auch sie in so wenig erquicklicher Form und Ausbeute, daß an eine Weiterverarbeitung noch nicht gedacht werden konnte. Diese Versuche werden jedoch fortgeführt in der Hoffnung, hier vielleicht komplexe Anionen solcher Metalle zu erhalten, die sonst Komplexe nicht bilden.

Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 4. Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1904.

Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen.¹

Von

A. SIEMENS.

I. Abscheidung wasserzersetzender Metalle durch Elektrolyse ihrer in Wasser gelösten Salze.

Es läßt sich ein wasserzersetzendes Metall aus der wässrigen Lösung eines seiner Salze elektrolytisch ausfällen, wenn entweder der Wasserstoff eine beträchtliche Überspannung an ihm besitzt, oder wenn es auf irgend eine Weise depolarisiert wird. Im ersten Falle tritt zu der NERNSTschen Formel ein Korrektionsglied η nach NERNST² hinzu; die Formel lautet dann:

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{C_M}{c_M} = RT \ln \frac{C_H}{c_H} + \eta,$$

worin C die Lösungstension und c die Ionenkonzentration des Metalles resp. des Wasserstoffes bedeutet. Ist die linke Seite der Gleichung kleiner oder gleich der rechten, so läßt sich das Metall noch ausfällen, wird sie größer, so geht Wasserstoff vor dem Metall heraus. Man kann aus diesem Grunde die Metalle der elektrolytischen Spannungsreihe bis zum Zink ausscheiden. Bei Metallen von noch höherer Lösungstension bleibt die linke Seite der Gleichung stets größer als die rechte, falls nur die Überspannung in Betracht kommt. Wir können diese Metalle aber doch ausfällen, wenn wir

¹ Auszug aus der gleichnamigen Dissertation.

² NERNST, Theoret. Chem., 4. Aufl., S. 714 und CASPARI, Zeitschr. phys. Chem. 30 (1898), 93.

einen ausreichenden Depolarisator anwenden. In der obigen Gleichung würde dies in folgender Weise zum Ausdruck kommen:

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{C_M}{c_M} - \vartheta = RT \ln \frac{C_H}{c_H} + \eta,$$

wo ϑ den Wert der Depolarisation angibt. Wird hierdurch die linke Seite der Gleichung wieder gleich oder kleiner als die rechte, so ist das Metall aus seiner Lösung elektrolytisch abscheidbar. So können wir Alkali- und Erdalkalimetalle aus wässrigen Lösungen herauselektrolysieren, wenn wir Quecksilber als Kathode verwenden.

Außer der gerade am Quecksilber sehr hohen Überspannung tritt hier der Faktor ϑ dominierend auf, indem durch die Amalgambildung das Leichtmetall depolarisiert wird.

Im Verlauf von Untersuchungen über Ammoniumamalgam¹ stieß nun Herr Professor COEHN auf die Frage, ob in dem flüssigen Zustand des Quecksilbers ein wesentliches Moment gegeben sei, die Metalle hoher Lösungstension aus wässrigen Lösungen heraus in sich aufzunehmen. Durch Versuche an flüssigem Woodschen Metall² wurde erwiesen, daß es eine spezifische Eigenschaft des Quecksilbers ist, sich mit den erwähnten Metallen zu vereinigen, da Quecksilber bei der Temperatur des flüssigen Woodschen Metalls noch Amalgam bildet, während letzteres dies nicht tut. Da also nicht der flüssige Zustand des Quecksilbers das Wesentliche war, so erschien es interessant zu untersuchen, ob andere Schwermetalle in fester Form die gleiche Eigenschaft besäßen. Dabei war es aber erforderlich, die Versuchsanordnung zu ändern. Der physikalischen Beschaffenheit des Quecksilbers zufolge ist es leicht, daß die an der Oberfläche entstandene Legierung in das Innere hineindiffundieren kann und so außen immer neues, legierungsfähiges Metall zur Verfügung steht. Bei einem festen Körper ist diese Möglichkeit nicht in dem gleichen Maße geboten; der Versuch zur Bildung von Legierungen wird daher vorteilhafter in der Weise anzustellen sein, daß das Schwermetall zugleich mit dem Leichtmetall aus der Lösung ausgefällt wird. Bildet sich eine Legierung (sei es eine feste Lösung oder eine bestimmte chemische Metallverbindung), so kann sich diese jetzt auf der Kathode beliebig stark niederschlagen. Dabei

¹ COEHN, *Z. anorg. Chem.* 35 (1900), 430.

² COEHN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 592.

werden die Konzentrationen der beiden Metallionen, sowie Stromdichte und Temperatur eine Rolle spielen.

Untersucht wurden Kombinationen von Salzen der Schwermetalle Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Kupfer und Silber mit denen der Leichtmetalle Magnesium, Aluminium, Lithium, Natrium, Kalium und Ammonium.

Besonders eigneten sich die Sulfate der genannten Metalle, da aus Chloridlösungen leicht Niederschläge mit Salzeinschluss ausfallen. Diese Salzeinschlüsse beobachtete bereits Cl. WINKLER¹ bei der Atomgewichtsbestimmung von Nickel und Kobalt im elektrolytisch gewonnenen Kobalt, und COEHN und GLÄSER² fanden sie bei der elektrolytischen Trennung von Kobalt und Nickel im Kobaltoxyd.

Als empirische Regel hatte sich aus Vorversuchen ergeben, daß man den Elektrolyten an Leichtmetallsalz hoch konzentriert wählen mußte. Deshalb waren wegen der großen Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate die Erdalkalien von der Untersuchung in wässriger Lösung ausgeschlossen.

Am eingehendsten wurde der Fall Nickel-Magnesium geprüft. Die Versuchsbedingungen waren folgende: Der Gehalt des Elektrolyten an MgSO_4 blieb in allen Fällen konstant. Es wurden immer 50 ccm einer 8.0 n. MgSO_4 -Lösung mit 50 ccm NiSO_4 -Lösung verschiedener Konzentration gemischt. Als Anoden kamen dünne Nickelbleche des Handels zur Verwendung, sie hatten die gleiche GröÙe wie die als Kathoden dienenden Platinbleche: $4 \times 2.5 = 10 \text{ cm}^2$ einseitige Oberfläche.

Das Nickel wurde zuerst durch Schwefelammonium vom Magnesium getrennt; da aber die quantitative Trennung der beiden Metalle trotz genauester Innehaltung der in der Analysenpraxis gegebenen Vorschriften nur schwer gelingt und sehr zeitraubend ist, weil die Sulfidniederschläge zwei- bis dreimal gelöst werden müssen, um sie völlig vom Magnesium zu befreien, so wurde versucht, das Nickel elektroanalytisch nach den bekannten Methoden zu bestimmen. Obwohl zuerst aus nickelmagnesiumhaltigen Lösungen elektrolytisch eine Nickelmagnesiumlegierung abgeschieden wurde, so kann man doch jetzt wieder auf elektrolytischem Wege eine Trennung der beiden Metalle bewirken. Die Verhältnisse liegen hier nämlich ganz anders als vorher. Dort hatten wir eine sehr hoch konzentrierte

¹ Cl. WINKLER, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 1.

² A. COEHN und M. GLÄSER, *Z. anorg. Chem.* 33 (1902), 9.

Magnesiumlösung und eine an Nickel meist bedeutend verdünntere Lösung, hier haben wir in ungefähr 200—250 ccm Lösung ca. 2 g Nickel und 0.01 bis höchstens 0.1 g Magnesium. Außerdem ist die Lösung mit viel Ammonsalz versetzt und stark ammoniakalisch. Durch wiederholte Versuche überzeugte ich mich, daß in diesen Nickelniederschlägen tatsächlich keine analytisch nachweisbare Spur von Magnesium zu finden war. Die Prüfung geschah so, daß man in der alten Weise das gelöste Nickel wiederholt mit Schwefelammon niederschlug und die vereinigten Filtrate auf Magnesium untersuchte.

Ist aber, wie oben, der Elektrolyt mit Magnesiumsulfat stark angereichert, so läßt sich elektrolytisch eine Nickel-Magnesiumlegierung aus der wässerigen Lösung abscheiden. Die prozentualen Verhältnisse derselben ergeben sich aus den folgenden Tabellen. Tabelle I stellt eine Versuchsreihe bei hoher Temperatur dar.

Tabelle I (Temp. 90°).

Konzentration		Amp. qdm	Prozentgehalt Mg	Bemerkungen
MgSO ₄	NiSO ₄			
8.0 n.	8.0 n.	10	0.20	kompakt, weiß
8.0	6.0	10	0.33	" "
8.0	4.0	10	0.32	" "
8.0	2.0	10	1.31	" "
8.0	1.0	10	—	} schwarz, unzusammenhängend, unwägbare
8.0	0.5	10	—	

Die Ausbeute an Magnesium wächst mit abnehmender Nickelkonzentration. Eine Grenze ist dadurch gegeben, daß bei zu geringer Nickelkonzentration das Nickel schwarz und unzusammenhängend, also unwägbare, ausfällt. Dies rührt offenbar davon her, daß bei geringer Nickelkonzentration Verarmung an der Kathode eintritt.

Demgemäß steigt die Ausbeute wieder, wenn man bei niedriger Nickelkonzentration auch mit der Stromdichte herabgeht. Die Grenze der Nickelkonzentration, bei der der Niederschlag zusammenhängend wird, liegt dann tiefer, wie folgende Versuche zeigen.

Tabelle II (Temp. 90°).

Konzentration		Amp. qdm	Prozentgehalt Mg	Bemerkungen
MgSO ₄	NiSO ₄			
8.0 n.	1.0 n.	5	2.12	kompakt, weiß
8.0	0.5	5	[4.69]	dunkel, nicht mehr völlig kompakt

Bei Zimmertemperatur war unter den zuerst benutzten Bedingungen überhaupt kein brauchbarer Niederschlag zu erhalten.

Tabelle III (Temp. 18°).

Konzentration		Amp. qdm	Prozentgehalt Mg	Bemerkungen
MgSO ₄	NiSO ₄			
8.0 n.	8.0 n.	10	—	flockig, unwägbar
8.0	6.0	10	—	" "
8.0	4.0	10	—	" "
8.0	2.0	10	—	" "
8.0	1.0	10	—	" "
8.0	0.5	10	—	" "

Es schied sich stets neben dem Nickel Wasserstoff so stark aus, daß der Niederschlag grünflockig und unwägbar wurde.

Verminderung der Stromdichte wirkt hier in gleicher Weise fördernd ein, wie bei höherer Temperatur:

Tabelle IV (Temp. 20°).

Konzentration		Amp. qdm	Prozentgehalt Mg	Bemerkungen
MgSO ₄	NiSO ₄			
8.0 n.	8.0 n.	3	1.54	vollkommen hell u. gleichmäßig
8.0	6.0	3	[3.44]	kompakt, hell, etwas Salzeinschluß
8.0	4.0	3	—	schwarz, aber noch fest
8.0	2.0	3	—	flockig und unwägbar
8.0	1.0	3	—	" "
8.0	0.5	3	—	" "

Der Einfluß der Verdünnung des Nickels zeigt sich wieder in der Weise, daß unterhalb einer bestimmten Nickelkonzentration der Niederschlag unzusammenhängend wird. Geht man bei dieser Grenzverdünnung wieder mit der Stromdichte herab, so wird der Niederschlag wieder kompakt, und die Grenzstromdichte ist nach unten verschoben.

Tabelle V (Temp. ca. 20°).

Konzentration		Amp. qdm	Prozentgehalt Mg	Bemerkungen
MgSO ₄	NiSO ₄			
8.0 n.	4.0 n.	1	2.63	kompakt, weiß
8.0	2.0	1	—	schwarz, unwägbar

Bei noch tieferer Temperatur endlich wurde selbst bei der höchsten verwendeten Nickelkonzentration auch durch weiteres Herabmindern der Stromdichte kein wägbarer Niederschlag erhalten. Es bildete sich hier Nickelhydroxyd, welches Metallfitter eingeschlossen enthielt.

Temp.	MgSO ₄	NiSO ₄	Amp. qdm	Mg	Bemerkungen
0°	8.0 n.	8.0 n.	0.5	—	flockig, unwägbare

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VI.

Konzentration: MgSO₄ 8.0 n. (unw. = unwägbare)

Konzentration NiSO ₄	Amp. qdm	Prozentgehalt an Mg bei		
		90°	20°	0°
8.0 n.	10	0.20	unw.	unw.
8.0	3		1.54	
8.0	0.5			
6.0	10	0.33	unw.	
6.0	3		[3.44]	
4.0	10	0.32	unw.	
4.0	3		unw.	
4.0	1		2.63	
2.0	10	1.31	unw.	
2.0	3		unw.	
2.0	1		unw.	
1.0	10	unw.	unw.	
1.0	5	2.12		
1.0	3		unw.	
0.5	10	unw.	unw.	
0.5	5	[4.69]		
0.5	3		unw.	

Bei den verschiedenen Temperaturen steigt die Ausbeute an Magnesium also mit abnehmender Nickelkonzentration bis zu je einer Grenzkonzentration. Diese Grenzkonzentration wird nach unten verschoben, wenn man mit der Stromdichte herabgeht.

Ein augenscheinlicher Unterschied zwischen den Mg-haltigen und den reinen Nickelniederschlägen sei noch erwähnt; er zeigte

sich darin, daß erstere stets kompakt haften blieben, während letztere wie bekannt bereits in dünnen Schichten von der Unterlage abblättern. Selbst auf Eisen haftet das Mg-haltige Nickel dauernd fest, während man bei der galvanischen Vernickelung des Eisens immer eine Kupferschicht dazwischen niederschlagen muß, um eine gute haltbare Vernickelung zu erzielen (vergl. LANGBEIN, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge, 2. Auflage 1903, S. 254). Ich habe einen dünnen Eisenlöffel mit der Nickelmagnesiumlegierung so stark überzogen, daß er doppelt so dick war wie zuvor, und ihn jetzt über ein Jahr im Laboratorium an der Luft, also unter den denkbar günstigsten Bedingungen des Rostens, liegen lassen, ohne daß er irgend angerostet wäre.

Bemerkenswert ist ferner die annähernde Übereinstimmung des Prozentgehaltes an Magnesium bei den noch ganz metallischen, aber an Magnesium höchst konzentrierten Niederschlägen bei hoher und gewöhnlicher Temperatur.

bei 90° C	2.12% Mg.
„ 20° C	2.63% „

Es scheint daraus hervorzugehen, daß es nicht möglich ist, mehr als 3% Magnesium in der Legierung zu erhalten. Dies Resultat scheint in gewissem Zusammenhang mit Versuchen zu stehen, die F. HABER und M. SACK¹ gerade veröffentlichten, als die obigen quantitativen Bestimmungen der Nickelmagnesiumlegierung abgeschlossen waren. Die beiden Forscher hatten gelegentlich ihrer Arbeiten über Kathodenauflockerung und -zerstäubung, als deren Ursache sie die intermediäre Bildung von Alkalimetalllegierungen mit dem Kathodenmaterial ansehen, auch durch Zusammenschmelzen Alkalimetalle mit Schwermetallen legiert, so z. B. Bleinatrium hergestellt. Sie geben in der zitierten Arbeit an, daß eine Legierung mit 4.5% Na bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser nur relativ langsam Wasserstoff entwickelt, sie zeigt aber keine momentane Zerstäubung mehr. Nur die Legierungen von rund 8% Na an, zeigen deutlich dieselben Zerstäubungserscheinungen, die man elektrolytisch mit hohen Stromdichten erzeugen kann. Ob aber eine Legierung mit 2—3% überhaupt gänzlich gegen Wasser beständig ist, und ob nicht vor der Kathodenauflockerung resp. -zerstäubung

¹ F. HABER und M. SACK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 245 ff. und M. SACK, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 286.

sich schon eine an Natrium allerdings recht arme Legierung bildet, die erst bei bestimmter Konzentration des legierten Natriums zerstäubt, darüber liegen bislang keine Versuche vor.¹

Gehen wir nun dazu über, an Stelle von Nickel das ihm nächstverwandte Element, Kobalt, zu setzen, so erhalten wir aus 4.0 n. Kobalt- 8.0 n. Magnesiumsulfatlösung schon mit 0.25 Amp./qdm und 0.95 Volt Klemmspannung bei Zimmertemperatur einen vorzüglichen, platinfarbenen Kobaltüberzug auf der Kathode, während aus reiner Kobaltlösung erst bei 3 Amp/qdm und über 3 Volt ein oxydisch angelaufenes² Kobalt fällt. Der aus magnesiumhaltiger Lösung gewonnene Niederschlag ist salzfrei und weist gleich dem aus der entsprechenden Nickellösung erzielten eine beträchtliche Menge Magnesium auf. Da die Verhältnisse denen beim Nickelmagnesium analog sind, so wurden hier weitere quantitative Analysen bezüglich des Magnesiumgehaltes nicht ausgeführt. Wir beschränken uns nach genauerer Untersuchung des Falles Nickelmagnesium im folgenden darauf, die Bildung einer Legierung qualitativ sicher zu konstatieren.

Die aus Eisenmagnesiumsalzelektrolyten gewonnenen Niederschläge weisen auch mit Sicherheit Magnesium auf, doch überstieg dessen Gehalt 0.3% in keinem Falle. Die Tendenz des Eisens, sich mit dem Magnesium zu legieren, ist vorhanden, aber schwächer als beim Nickel und Kobalt.

Während also beim Nickel, Kobalt und Eisen in abnehmender Folge die Neigung zur Bildung von Magnesiumlegierungen vorhanden ist, zeigt Zink das Bestreben, Magnesium in sich aufzunehmen, nicht. Es ließen sich wenigstens analytisch nachweisbare Mengen in den Niederschlägen nicht feststellen. Der Magnesiumsalzzusatz begünstigte die Zinkschwammbildung. Eine Lösung, die an Magnesiumsulfat 8.0 und an Zinksulfat 4.0 bzw. 8.0 n. war, lieferte zwischen 0.1—0.25 Amp./qdm bei Zimmertemperatur stets nach einiger Zeit an der Kathode reichlich schwammiges Zink, während magnesiumfreie Lösungen gleicher Zinkkonzentration noch mit 0.1 Amp./qdm längere Zeit hindurch immer kompaktes, wenn auch nur spärlich über die Kathodenfläche verteiltes Zink gaben. Mit steigender Stromstärke lieferten auch die magnesiumhaltigen Lösungen festes, hellweißes Zink, wie ja nach KILIANI³ überhaupt mit wachsender Stromdichte die Zinkschwammbildung zurückgeht. Das so

¹ Vergl. hierzu die gleichnamige Dissertation, S. 17—20.

² CL. WINKLER, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 1.

³ KILIANI, *Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg.* 1883, 251.

ausgeschiedene Zink enthielt aber, wie oben erwähnt, kein chemisch sicher zu ermittelndes Magnesium. Mit Kadmium und Kupfer liefs sich gleichfalls das Magnesium nicht gemeinsam aus der Lösung niederschlagen. Es zeigten sich hier sogar Salzeinschlüsse im Niederschlage, was bei Sulfatlösungen sonst nicht beobachtet wurde.

Aluminium liefs sich weder mit den bereits erwähnten Schwermetallen noch mit Zinn legieren. Es scheint daher auf keine Weise möglich zu sein, das Aluminium aus wässerigen Lösungen metallisch zu gewinnen.

Auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen liefs sich Leichtmetall im Schwermetallniederschlag in chemisch wägbarer Menge nicht konstatieren. Es mögen an dieser Stelle nur noch die Versuche, Lithium und Ammonium aus wässriger Lösung abzuscheiden, wiedergegeben werden. Nach vielen Vorversuchen — es fiel der Niederschlag zunächst immer schwarz pulverig und aus — liefs sich aus Nickel-Lithiumlösungen ein gleichmäfsig metallischer Nickelüberzug auf der Kathode herstellen, der eine reine graue Farbe zeigte, während ein aus reiner Nickelchloridlösung unter gleichen Bedingungen gefallener Niederschlag schmutzig dunkelgrau und streifig war. Der erstere Niederschlag war vollkommen salzfrei und liefs, in Salpetersäure gelöst und abgedampft, im salpetersaurem Salz spektralanalytisch eben noch Lithium erkennen. Eine chemisch wägbare Menge vom Nickel trennen zu können, war aber aussichtslos.

Aus Eisenlösungen mit Lithiumzusatz war kein brauchbarer Niederschlag erhältlich. Oft entstanden an der Kathode, z. B. aus 2.0 n Ferrosulfat- und 8.0 n Lithiumnitratlösung zwischen 0.1 bis 3.5 Amp./qdm, schön olivfarbene Überzüge, die sich jedoch leicht von der Unterlage abwischen liefsen.

Wie sich analog dem soeben behandelten Falle schon früher des öfteren ergeben hatte, fallen die Niederschläge bei Leichtmetallzusatz leicht in unbrauchbarer Form aus. Nun ist bekannt, dafs sich die meisten Schwermetalle aus Komplexsalzlösungen besser abscheiden als aus solchen, in denen sie normal ionisiert sind. Man konnte daher versuchen, das Salz des Leichtmetalles selbst als Komplexbildner zu benutzen. Bei Lithiumsalzlösungen läfst sich ein solcher Fall leicht realisieren. Chlorsilber in konzentrierter Lithiumchloridlösung geschüttelt, löst sich auf. Wir haben dann das Silber als komplexes Ion in der Lösung:



und konnten erwarten, daß hier, wie aus der cyankalischen Silberlösung, ein vorzügliches Silber ausfallen würde. Das fand sich bestätigt, wenn man mit schwachen Strömen, ca. 0.1 Amp./qdm, elektrolysierte. Zwar war das Silber nicht ganz rein weiß, speziell nach dem Trocknen matt grau-weiß; aber es war durchaus nicht verästelt, wie es im gewöhnlichen Silbervoltameter erscheint, sondern hatte die Form wie stets bei Ausfällung aus Komplexsalz. Der Niederschlag war absolut chlorfrei, enthielt aber auch nicht eine Spur Lithium. Bemerkenswert war, daß die Klemmenspannung außerordentlich stark variierte. Sie betrug anfänglich 0.1 Volt, stieg bald darauf auf 0.6 Volt, sank wieder auf 0.4, war dann einmal 0.7 Volt und fiel wieder u. s. w. Diese Schwankungen der Spannung verursachte ohne Zweifel die Anode; sie bestand aus Silber und bedeckte sich mit Chlorsilber, wodurch der Widerstand erhöht wurde und demgemäß die Spannung stieg. Das gebildete Chlorsilber wurde dann immer wieder von dem Lithiumchlorid gelöst, was ein Sinken der Spannung hervorruft. Wir haben hier einen Fall von periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse, wie sie in neuerer Zeit verschiedentlich beobachtet wurden.¹

Es bleiben noch einige Versuche, Ammonium elektrolytisch zu legieren, zu erwähnen übrig. Man konnte vermuten, daß Silber mit Ammonium ein solches Verhalten zeigen würde, da schon lange bekannt war, daß aus ammonikalischer Silberlösung niedergeschlagenes Silber bei Stromunterbrechung eine eigenartige Veränderung erfährt. Der kathodische Silberniederschlag ist in diesem Falle während der Elektrolyse schwarz; nimmt man die Kathode aber aus dem Elektrolyten heraus, so wird sie momentan heller und zeigt in ganz kurzer Zeit reine Silberfarbe. Hieraus ist schon zu folgern, daß, wenn wirklich das bei der Elektrolyse erscheinende schwarze Silber eine Silberammoniumlegierung darstellt, diese bei Stromunterbrechung zerfällt und daher chemisch nicht nachweisbar ist, indem beim Auswaschen des Niederschlages sich das Ammoniak im Spülwasser löst. Tatsächlich läßt sich mit den empfindlichsten NH_3 -Reaktionen kein Ammonium im Niederschlag nachweisen. Trotzdem zeigt das so gewonnene Silber eine noch eben meßbare Potentialdifferenz gegen Silber, das aus reiner Silbernitratlösung gefällt war, wobei auf die später folgenden Potentialmessungen verwiesen werden muß.

¹ Vergl. die von KOELICHEN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900/01), 629 gegebene Übersicht.

Auch beim Nickel vermutet PFANNHAUSER-Wien,¹ wenn es aus Nickelammonsulfatlösung niedergeschlagen wird, daß sich eine vorübergehende Legierung des Nickels mit dem Ammonium bildet. Das in diesem Nickel nachweisbare Ammonium ist aber an Schwefelsäure gebunden, also ist einfach Salz eingeschlossen. Solche „stickstoffhaltige“ Niederschläge sind schon früh dargestellt und als Nitro-gurete² bezeichnet. In aus salmiakhaltigen Eisenlösungen gewonnenem Eisen fanden BÖTTGER³ und MEIDINGER⁴ ca. $1\frac{1}{2}\%$ Ammonium. Eine fast ebenso große Menge erhielt ich, als ich eine normale Ferrosulfatlösung reichlich mit Ammonsulfat versetzte und mit 0.25 Amp./qdm bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysierte. Das erhaltene Eisen war vorzüglich dicht, hatte eine bläulich-weiße Farbe, fast Seidenglanz und wies 1.07% Ammonium auf. Wie vorher beim Nickel, wo übrigens genau die gleiche Menge, 1.1% , Ammonium gefunden war, fand sich aber auch Schwefelsäure in dem Niederschlag, und zwar bedeutend mehr, als das Ammonium für sich in Anspruch nehmen konnte. Dieses vermochte nur 22.54% der vorhandenen Schwefelsäure zu sättigen, wenn man annimmt, daß es als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugegen war.

Es hat sich demnach ergeben, daß von den Leichtmetallen nur das Magnesium mit einigen wenigen Schwermetallen elektrolytisch aus wässriger Lösung heraus in wägbarer Menge sich legieren läßt. Nickel scheint sich dann noch in allerdings ganz minimalen Spuren mit den Alkalien, wie Silber mit dem Ammonium zu vereinigen. Wir werden bald sehen, auf welche Weise in den Fällen, wo wägbare Mengen des Leichtmetalls in Schwermetall nicht zu konstatieren sind, das Vorhandensein einer Legierung doch nachzuweisen ist.

Um zu entscheiden, ob das Nickel mit dem Magnesium eine wohl definierte Legierung bildet, wurde die Zersetzungsspannungskurve von reinen Nickel- und Nickel-Magnesiumsulfatlösungen aufgenommen. Scheidet sich bei einer gewissen Spannung eine bestimmte Nickel-Magnesiumlegierung ab, so muß sich dieses durch einen Knick in der Kurve kundtun. Denn bei der Abscheidung eines Ions tritt in der Kurve Stromstärke-Spannung eine Unstetigkeit ein, die als ein Signal aufzufassen ist, daß hier ein chemischer Vor-

¹ PFANNHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 594.

² WIEDEMANN, *Elektrizität*, Bd. II, S. 515.

³ BÖTTGER, *Pogg. Ann.* 67 (1846), 117.

⁴ MEIDINGER, *Dingl. Journ.* 163 (1862), 283.

gang einsetzt. Dasselbe wird der Fall sein, wenn bei einem ganz bestimmten Punkte sich mehrere Ionen zu einem bestimmten chemischen Individuum vereint abscheiden. Wir müssen dann einen scharfen Zersetzungspunkt erhalten, wie der zweite Knick in der kathodischen Zersetzungsspannungskurve von Kalilauge bei GLASER¹ zeigt. Dieser Knickpunkt wurde bekanntlich von NERNST² einer Kaliumwasserstofflegierung zugeschrieben und später von COEHN und DANNENBERG³ näher untersucht. Haben wir dagegen z. B. zwei Metalle in der Lösung, die sich nicht zu einer bestimmten Legierung vereinigen, sondern von denen das eine sich im anderen in beliebigen Verhältnissen löst, so können wir für das Gemisch beider Metalle keinen wohl definierten Knickpunkt erwarten. Dieser Fall liegt wohl vor bei der von TÖFFER⁴ und KÜSTER⁵ untersuchten gleichzeitigen Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen ihrer Sulfate. Beim Zersetzungspunkt für Nickel geht dieses zunächst allein heraus; aber bevor die Zersetzungsspannung des Eisens in reiner Eisenlösung erreicht ist, erscheint aus der gemischten Lösung im ausgeschiedenen Nickel bereits Eisen in nicht unbeträchtlicher Menge, ohne daß ein Knickpunkt für die Legierung zu konstatieren wäre.

Die bei vorliegender Arbeit gemessenen Zersetzungsspannungen wurden in der mehrfach beschriebenen Anordnung bestimmt.⁶

Es zeigte sich beim Aufnehmen der Kurven eine schon von BOSE⁷ und anderen beobachtete Erscheinung. Kurz vor dem Zersetzungspunkt fallen die Kurven plötzlich beträchtlich herab, was sowohl in reiner Nickelsulfatlösung als auch bei denen mit Leichtmetallzusatz stets deutlich zu beobachten war. Dieses Nachlassen der Stromstärke vor dem Abscheidungspunkt des Metalles hörte sofort auf, wenn statt der Platinkathode eine gleiche aus Nickel verwandt wurde, oder auch schon, wenn der Platindraht nicht völlig vom Nickel befreit war. Das Sinken der Stromstärke vor dem Zersetzungspunkt kann daher als ein Zeichen für die Reinheit der Platinkathode angesehen werden. Man könnte hiernach die Er-

¹ GLASER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 335.

² NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1898), 1547.

³ COEHN u. DANNENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 619.

⁴ TÖFFER, Dissertation, Breslau 1899.

⁵ KÜSTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **7** (1900/01), 257 u. 688.

⁶ Siehe des näheren die gleichnamige Dissertation.

⁷ BOSE, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **5** (1898/99), 161.

scheinung so deuten, daß es sich um eine Übersättigung der Lösung an Metall handelt; eine solche tritt nicht ein, wenn gleichartige Kristallkeime an der Kathode bereits vorhanden sind.¹

Aus den in großer Anzahl aufgenommenen Kurven ergibt sich als Resultat, daß das Bild der Kurve durch den Zusatz von Magnesium-, Aluminium-, Kalium- oder Lithiumsulfat zur Schwermetalllösung nicht geändert wird, sondern daß die Kurve im großen und ganzen nur etwas verschoben erscheint gegen die für die reine Nickelsulfatlösung. Wir haben damit gefunden, daß, worauf es hauptsächlich ankam, auch beim Magnesiumsalzzusatz kein neuer Knickpunkt, kein Abscheidungspunkt für die Legierung aufgetreten ist. Es ist demnach zum wenigstens wahrscheinlich gemacht, daß Magnesium sich in beliebigen Verhältnissen (analog dem Eisen in dem von TÖPFER und KÜSTER untersuchten Falle) im Nickel löst und keine bestimmte Legierung mit ihm bildet.

Das besondere Verhalten der Nickel-Magnesiumhaltigen Lösungen, daß sich aus ihnen durch Elektrolyse Legierungen der beiden Metalle abscheiden lassen, führte zu weiteren Versuchen, die Lösungen des Näheren zu charakterisieren und auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Es ist bereits von anderer Seite² erwiesen, daß das Doppelsalz Nickellammonsulfat in Lösung nicht völlig in seine Komponenten Nickel- und Ammoniumsulfat zerfallen, sondern bei einigermaßen konzentrierten Lösungen zum größten Teil als Komplexsalz vorhanden ist, wie sich aus Leitfähigkeitsmessungen und Überführungsbestimmungen ergeben hat. Wir haben deshalb das Doppelsalz $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Lösung nach dem Typus $\text{MM}^1\text{S}_2 = \text{M}^1 + \text{M}^1\text{S}_2'$ dissoziiert anzunehmen, also als Kationen $(\text{NH}_4)^+$ und als Anionen $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2''$.

Qualitativ läßt sich dies im Überführungsapparat von COEHN³ leicht demonstrieren. Das Nickel wird zur Anode geführt. Nimmt man jedoch statt Ammonsulfat Magnesiumsulfat, so wandert das Nickel zur Kathode.⁴

Eine Bestätigung hierfür, daß in der Nickel-Magnesiumsulfatlösung kein Komplexsalz vorhanden ist, erhält man durch die Methode der Gefrierpunktmessung. 20 ccm einer Normal-Nickelsulfatlösung und ebensoviel einer Normal-Magnesiumsulfatlösung

¹ Vergl. AMELUNG, Dissertation, Göttingen 1902.

² PFANNHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900/01), 698.

³ COEHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2673.

⁴ Siehe dazu die gleichnamige Dissertation, S. 36—38.

werden ziemlich denselben Gefrierpunkt haben, da der Satz¹ gilt: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissoziiert. Mischen wir nun je 10 ccm beider Lösungen miteinander und erhalten denselben Gefrierpunkt wie vorher, so ist keine Komplexbildung eingetreten. Folgende Zahlen geben die experimentell bestimmten Mittel aus je drei Beobachtungen. Das Thermometer zeigte für

Normal-Nickelsulfat	2.840°
Normal-Magnesiumsulfat	2.822°
beide zu gleichen Teilen gemischt	2.825°

Es ist demnach tatsächlich keine Komplexbildung eingetreten im Gegensatz zu dem von PFANNHAUSER untersuchten Nickel-Doppelsalz. Der Unterschied zwischen beiden Salzen tritt auch bei der Kristallisation hervor. Magnesiumsulfat kristallisiert mit Nickelsulfat nach SCHIFF² in folgendem Verhältnis: $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{NiSO}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Es sind einfach ein Magnesiumsulfat + 7 aq. mit drei Nickelsulfat + 7 aq. zusammen auskristallisiert, während beim Nickelammonsulfat das sogenannte Konstitutionswasser des Nickelsulfats durch Ammonsulfat ersetzt ist, infolgedessen das Doppelsalz mit nur noch 6 aq. kristallisiert. So verhalten sich auch die dem Nickelsulfat analog mit 7 aq. kristallisierenden Sulfate z. B. Kobalto-, Ferro-, Mangano-, Zink-, Magnesium-, Quecksilbersulfat. Auch Kupfersulfat, das allein ja nur mit 5 aq. kristallisiert, erscheint im Verein mit Ammonsulfat mit 6 aq. An Stelle des Ammonsulfats kann immer Kaliumsulfat eintreten. Nun hat E. RIEGER³ sicher nachgewiesen, daß in der Lösung des Kupfer-Kalium-Doppelsalzes ein Teil des Kupfers zum anodischen Komplexion zusammengetreten ist. Wenn nun auch das Ammon-Doppelsalz ein gleiches Verhalten zeigt, so ist anzunehmen, daß alle analog mit Nickelammonsulfat kristallisierenden Salze Komplexionen in Lösung bilden. Durch Gefrierpunktmessungen stellte ich fest, daß, wenn man Normalammonsulfat mit $\frac{1}{10}$ Normalgewicht Kupfersulfat versetzt, die dann beobachtete Gefrierpunktserniedrigung nur 38.04% der zu erwartenden beträgt, wenn kein Komplexsalz vorläge. Über 60% des in der Lösung befindlichen Kupfers ist also komplex gebunden.

¹ NERNST, Theoret. Chem., 4. Aufl., S. 495.

² Vergl. DAMMER, Handbuch.

³ E. RIEGER, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1900/01), 863.

Fügt man statt des Kupfersulfats die äquivalente Menge Magnesiumsulfat zur Normal-Ammonsulfatlösung, so findet man, daß ungefähr die gleiche Menge, nämlich 64% des zugesetzten Salzes zur Komplexbildung verbraucht wurde.

Eine Methode, um zu prüfen, ob Spuren von unedlerem Metalle in dem edleren vorhanden sind, bietet die Messung des Potentials der elektrolytisch gewonnenen Niederschläge. Selbst da, wo die chemische Analyse zum Nachweis des unedleren Metalles nicht mehr ausreicht, findet man, daß die Anwesenheit des unedleren Metalles sich dadurch verrät, daß es dem Niederschlag ein höheres Potential verleiht, als der aus reiner Lösung des edleren Metalles gefällte Niederschlag aufweist. Es kam also zunächst darauf an, das Potential des reinen Schwermetalls zu bestimmen und im speziellen Falle eine gute Nickelelektrode herzustellen. Nach einer Arbeit von NEUMANN¹ und auch nach der bereits zitierten Arbeit von PFANNHAUSER-Gießen ist es recht schwer, eine Nickelelektrode mit dem wirklichen Nickelpotential sich zu verschaffen. Einigermassen gute Resultate ergaben bei NEUMANN nur Elektroden mit einem blanken Überzuge, der aus borsäurehaltiger Nickelchloridlösung stammte, und solche Elektroden, die wie folgt hergestellt waren. Ein blankes Nickelblech oder ein Stab wurde mit einer elektrolytischen Schicht überzogen, diese mit Quecksilber eingerieben, und hierauf eine zweite Schicht elektrolytisch aus Nickelchlorid- und Borsäure- oder aus Nickelammonchloridlösung niedergeschlagen. So erreichte NEUMANN, auf das Wasserstoffpotential bezogen, als Höchstwert 0.202 Volt, alle anderen bleiben unterhalb 0.2 Volt. PFANNHAUSER, der Nickelammonsulfat ebenfalls mit Zusatz von etwas Borsäure elektrolysierte, gelangte nur bis 0.181 Volt und auch dahin nur dann, wenn er die Elektroden nicht durch die Luft führte. Nach längerem Probieren gelang es mir, das von WILSMORE² berechnete Nickelpotential von 0.228 Volt stets annähernd bis auf einige Tausendstel Volt zu erreichen. Man muß zu diesem Zweck möglichst reines Nickelsulfat nehmen und mit absolut reinen Platinanoden arbeiten, um nicht durch lösliche Anoden irgendwelche Fremdstoffe in die Lösung zu bringen. Elektrolysiert wurde bei Zimmertemperatur mit 1—2 Amp. qdm und 3—4 Volt Klemmenspannung. Die Elektroden hatten

¹ NEUMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 215.

² WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

dabei die stets innegehaltene Gröfse. Man darf die am besten an Nickelsulfat 2.0 normale Lösung nicht zu lange elektrolysieren. Es scheidet sich an der Anode Nickeloxyd ab, das in den erhaltenen dünnen Schichten rotbraun aussieht, bald sich von der Anode ablöst und im Elektrolyten umherschwimmt. Wird es dabei zur Kathode geführt und dort im Metall eingeschlossen, so erhält man ein Nickel mit stark erniedrigtem Potential. Man muß daher die Platinanode des öfteren reinigen, wobei man gut tut, jedesmal frischen Elektrolyten in das Bad einzuführen, bis man die Platin-kathode auf beiden Seiten völlig mit Nickel überzogen hat. Ein Abblättern des Nickels von der Elektrode soll dabei auch nach Möglichkeit vermieden werden. Auf diese etwas umständliche und zeitraubende Weise konnte ich verschiedene, von oxydischem Nickel freie Elektroden erhalten, die folgende Potentiale aufwiesen:

0.216 0.228 0.222 0.219 0.221 Mittel: 0.221 Volt.

Die Elektroden wurden wie auch später die Elektroden aus gemischtsalzigen Lösungen in 2.0 n. Nickelsulfatlösung, die recht oft im Laufe der Untersuchungen erneuert wurde, gegen eine $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode gemessen. Wenn die Elektroden 5—10 Minuten in der Meßlösung gestanden hatten, war ihr Maximalwert erreicht. Dieser hielt sich eine Zeitlang, um dann langsam zu sinken. Nach ca. 40 Stunden betrugen die Potentiale: 0.181, 0.186, 0.183, 0.186, 0.183 Volt. Beim Herausnehmen aus der Meßlösung zeigten die Elektroden einen rötlichen Farbton, nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther erschienen sie oxydisch angelaufen. Durch die fortschreitende Oxydation der Elektroden erklärt sich das Sinken der Potentiale.

Eine unter gleichen Bedingungen wie die reinen Nickelelektroden aus 2.0 n. Nickelsulfat- und 8.0 n. Magnesiumsulfat bei 2 Amp./qdm und 3.5 Volt Klemmenspannung gewonnene Nickel-magnesiumelektrode zeigte nach

10 Minuten 0.281 Volt,

eine bei 1 Amp./qdm und 2.95 Volt erhaltene nach

10 Minuten 0.282 Volt.

Eine dritte in frischer 2.0 n. Nickelsulfat + 8.0 n. Magnesiumsulfat-lösung gemessene hatte denselben Wert nach

5 Minuten 0.282 Volt.

Später in reine Nickelsulfatlösung gebracht, zeigte sie

nach ca. 40 Stunden noch	0.224 Volt,
die mittlere nach ca. 50 Stunden noch	0.220 „
und die erste nach ca. 70 Stunden noch	0.222 „

Die Elektroden hatten also dann erst das reine Nickelpotential angenommen. Wir haben hier nochmals einen sicheren Beweis für die Existenz unseres Nickel-Magnesiums erhalten und sind dadurch berechtigt, in den Fällen, wo die Analyse nicht ausreicht, die Potentialmessungen als Kriterium für die Abscheidung von Metallen mit höherer Lösungstension zu benutzen.

Elektroden aus mit Aluminium- oder Ammoniumsalzen versetzten Nickellösungen gaben ein niedrigeres Potential, als reines Nickel zeigt, was wohl nach dem oben Mitgeteilten auf einen Oxyd-gehalt zurückzuführen ist.

Mit Kalium- oder Natriumsulfat gesättigte Lösungen lieferten Elektroden mit höherem Potential, als reines Nickel aufweist. Sie zeigten wieder ungefähr das Potential des Nickelmagnesium, doch sank dieses beim Nickelkalium ganz bedeutend schneller als beim Nickelmagnesium. Das Nickelnatrium ist dagegen fast so beständig in der Lösung, wie das Nickelmagnesium. An der Luft beim Auswaschen oxydieren sich die Nickelalkalielektroden aber sehr schnell, weshalb man bei verschiedenen Elektroden gleicher Herkunft infolge des verschieden schnellen Arbeitens nicht immer dasselbe Anfangspotential erhält. Die ursprünglich hellweisse Farbe der Elektroden schlägt an der Luft sofort in dunkelgrau um.

Dies Verhalten der Nickelalkalielektroden entspricht wieder dem früher gefundenen Resultat, daß aus Nickel- und Lithium-chloridlösung ein Nickellithium zu erhalten ist, in dem das Lithium allerdings nur in chemisch unwägbarer Menge vorhanden war. Dies wird auch sicher beim Kalium der Fall sein, da das Potential außerordentlich schnell sinkt. Beim Nickelnatrium scheint es aussichtsvoll, eine genauere Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen und quantitative Analysen auszuführen.¹

¹ LANGBEIN vermutete auch schon (siehe LANGBEIN, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge, 1903, S. 247), daß aus seinen nickelnatrium-enthaltenden Bädern eine dem Nickelmagnesium entsprechende Legierung ausfällt, da beide Niederschläge nicht das leichte Abblättern reiner Nickelüberzüge zeigen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verschiedenen Potentiale der dargestellten Nickel-Elektroden.

Tabelle VII.

Herkunft der Elektroden	Zusammen- setzung der Elektroden	Maximal- wert in Volt	Schlufswert in Volt (nach Stund.)
Aus 2.0 n. NiSO_4	Ni	0.221	0.183 (40)
2.0 n. $\text{NiSO}_4 + 8.0 \text{MgSO}_4$	NiMg	0.281	0.222 (70)
" "	"	0.282	0.220 (50)
" "	"	0.282	0.224 (40)
2.0 n. $\text{NiSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	(NiAl)	0.062	-0.138 (5)
" "	"	0.101	-0.172 ($3\frac{3}{4}$)
$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(NiNH ₄)	0.076	—
" "	"	0.099	—
2.0 n. $\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	NiK	0.276	0.042 ($\frac{3}{4}$)
" "	"	0.260	—
2.0 n. $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	NiNa	0.282	0.229 (28)
" "	"	0.241	0.194 ($25\frac{1}{2}$)

Aus einer Lösung von Zinnbichlorid ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) fiel ein mattgrauer Zinnniederschlag aus, der ein Potential von 0.236 Volt aufwies. Wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt, so erhielt man Elektroden mit folgenden, um ca. 0.01 Volt erhöhten Potentialen: 0.241, 0.246, 0.247 Volt. Von SACK¹ ist ein Zinnnatrium mit 5.62 % Natrium chemisch durch Zusammenschmelzen dargestellt und sein Potential zu 0.25 Volt bestimmt. Elektrolytisch ist also annähernd die gleiche Legierung erhalten.

Gleichfalls hat SACK² ein Blei-Natrium erschmolzen und gefunden, daß Legierungen mit ca. 3—4 % Natrium mit Wasser nicht mehr zerstäuben, sondern dieses nur ganz langsam zersetzen. Versucht man elektrolytisch eine Bleinatriumlegierung zu erzeugen, so kommt man zu dem Resultat, daß aus mit Natriumsalz versetzten Bleilösungen gefälltes Blei kein höheres Potential zeigt, als das aus reinen Bleilösungen gewonnene. Steigert man die Spannung über den Punkt hinaus, wo noch kompaktes Blei mit dem richtigen Bleipotential erscheint, so tritt sofort Schwammbildung ein. Trotzdem

¹ F. HABER und M. SACK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 245 ff. und M. SACK, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 286.

² M. SACK l. c.

ist hier eine Legierungsbildung möglich. Nach HABER¹ tritt nämlich beim Blei mit wenigen Molprozenten Natrium „Deckschichtenbildung“ ein, wodurch die Anwesenheit des unedleren Metalles im Potential nicht zum Ausdruck gelangt. —

Des weiteren wurden Ferrosalzlösungen mit konstanter Stromstärke: 0.25 Amp./qdm unter Anwendung unlöslicher Anoden elektrolisiert und die erhaltenen Niederschläge wieder auf ihr Potential untersucht. Als Meßlösung diente eine 2.0 n. Ferrosulfatlösung. Nachdem die Elektroden genau 5 Minuten in derselben gewesen waren, wurde das Potential bestimmt. So ließen sich bei verschiedenen Elektroden, die aus reinen 2.0 n. FeSO_4 -Lösungen stammten, ganz konstante Werte erreichen; das Potential des Eisens, wieder auf $\text{H}_2=0$ bezogen, lag bei 0.446 Volt. Waren die Elektroden dagegen 10—15 Minuten in der Lösung, so beluden sie sich mit Gas; es ist ja bekannt, daß „Eisen, wie Palladium, kathodisch mit Wasserstoff beladen, beträchtliche Mengen davon absorbiert, die es in Wasser gebracht z. T. wieder abgibt.“² Das Potential stieg dadurch um fast 0.01 Volt, durch Erschüttern der Elektrode konnte die Gasbeladung z. T. entfernt werden, infolgedessen das Potential wieder annähernd auf den ursprünglichen Wert zurücksank.

Eine Elektrode aus mit Magnesiumsulfat angereicherter Ferrosulfatlösung zeigte 0.452 Volt, also ein den Verhältnissen beim Nickel analoges Resultat. Zwar beträgt die Erhöhung des Potentials hier nur einige Tausendstel Volt, während sie sich dort auf einige Hundertstel Volt belief. Dies steht aber wieder in Einklang mit dem früheren Befund, daß die Tendenz des Eisens, Magnesium in sich aufzunehmen, außerordentlich gering ist. Zu bemerken ist übrigens, daß die Elektroden hier nach 12 Minuten langem Aufenthalt in der Meßlösung nur ganz geringe, kaum sichtbare Gasbeladung aufwiesen; ihr Potential war infolgedessen auch durchschnittlich nur um 0.0004 Volt gestiegen.

Ganz anders lagen die Verhältnisse bei einer aus gesättigter MOHRschen Salzlösung gewonnenen Elektrode. Fast momentan beim Eintauchen derselben in die Meßlösung trat Gasbeladung ein. Ehe eine Messung des Potentials beendet war, war sie schon ganz bedeutend. Zuerst wurde ein Potential von 0.451 Volt abgelesen, daß

¹ F. HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 543.

² Vergl. THOMA, *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889), 93; vergl. auch BELLATI und LUSSANA, *Atti R. Ist. Veneto* [7] 1 (1890), 1173; referiert *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 229.

in 9 Minuten auf 0.456 stieg. Das hier gefundene hohe Potential kann also nicht maßgebend sein, ein Ammon-Eisen anzunehmen. Die beim Eisen erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle VIII.

Herkunft der Elektroden	Potential	
	ohne Gasbeladung	mit Gasbeladung
Aus 2.0 n. FeSO_4	0.446 Volt	0.455 Volt (20 Min.)
2.0 n. $\text{FeSO}_4 + \text{MgSO}_4$	0.452 „	0.4524 „ (12 „)
$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	{ 0.451 „ (2 „) 0.456 „ (9 „)

Über die Potentiale der gemessenen Zinkelektroden gibt Tabelle IX Auskunft.

Tabelle IX.

Zinkart	In 1.0 n. H_2SO_4		In 1.0 n. H_2SO_4 + 1.0 n. ZnSO_4	Bemerkungen
	nicht amalg.	amalg.	nicht amalg. amalg.	
Elektrolyt. Zink		0.794	0.734	0.760
Elektrolyt. (ZnMg)		0.797	0.718	0.759
Elektrolyt. (ZnNa?)		0.795		
SCHERING-Zink		0.826		schon öfter benutzt nach 1 Tag in d. Lösg.
		0.816		
			0.761	
			0.762	nach 6 Tag. in d. Lösg.
		0.839		zum 1. Male benutzt
Zink I, rein, unbekannter Herkunft		0.807		nach 1 Tag in d. Lösg.
		0.805		nach 2 Tag. in d. Lösg.
		0.837	0.760	
Zink II, unrein		0.779	0.759	
MERCK-Zink	0.724	0.819		
	0.720	0.820		
	0.746	0.824		
			0.763	hatte 4 Tage in 1.0 n. H_2SO_4 gestanden
			0.761	2 Tage darauf

Es zeigen alle gemessenen Zinkelektroden, gut amalgamiert, in normaler schwefelsaurer Zinksulfatlösung annähernd das gleiche

Potential (im Mittel 0.761 Volt). Die im Handel als Zink I befindlichen Sorten (von MERCK, SCHERING u. s. w.) zeigen in normaler H_2SO_4 ein höheres Potential als elektrolytisch gefälltes Zink. Doch nähert sich das Potential bei längerem Stehen der Elektroden in der Lösung dem des letzteren, was auf die Gegenwart eines analytisch allerdings nicht nachweisbaren Metalles von höherer Lösungstension hindeutet. Vielleicht sind die Produkte zwecks Raffination mit Magnesium umgeschmolzen worden, das auch beim Nickel¹ geschieht, woraus sich dann die geringe Erhöhung des Potentials erklären ließe.

Die geringe, nur 0.003 Volt betragende, aber außerhalb der Versuchsfehler fallende Erhöhung des Potentials vom Zink aus magnesiumhaltiger Lösung gegenüber dem aus reiner Zinklösung läßt es erklären, daß chemisch kein Magnesium nachweisbar war (vergl. S. 256). Die Tendenz des Zinkes, Magnesium in sich aufzunehmen, ist also ganz außerordentlich gering, wenn auch nicht völlig zu leugnen.

Es sind noch einige Messungen an Silberelektroden zu erwähnen. Aus reiner, meist 20%iger Silbernitratlösung wurden verschiedene Elektroden (bei diesmal löslichen Anoden) mit 0.1—2.0 Amp./qdm. gefällt, die alle ein Potential von -0.786 Volt zeigten. Die mit Zusatz versehenen Silberlösungen wurden sämtlich mit 1.0 Amp./qdm. elektrolysiert. Über die erhaltenen Potentiale gibt nachfolgende Tabelle eine Übersicht:

Tabelle X.

Herkunft der Elektroden	Potentiale in Volt
Aus 20 % $AgNO_3$	-0.786
$AgCl$ in konz. $LiCl$ -Lösung	-0.786
$AgCl$ in Ammoniak	-0.788
20 % $AgNO_3 + KNO_3$	-0.7868
20 % $AgNO_3 + NaNO_3$	-0.786
20 % $AgNO_3 + MgSO_4$	-0.7857

Es geht daraus hervor, daß Silber die Alkalien nicht aufnimmt, wie früher am Lithium schon festgestellt war. Das Potential der Silberelektrode ist nur etwas höher bei der aus ammoniakalischer Silberlösung erhaltenen, sonst bei allen aus gemischtsalzigem Lösungen

¹ Vergl. BORCHERS, Elektrometallurgie, S. 376.

niedergeschlagenen Elektroden gleich dem des reinen Silbers. Trotzdem der Unterschied bei der aus Silberammoniak gefällten Elektrode gegen reines Silber nur sehr klein ist, ist er doch nicht durch Versuchsfehler bedingt, da er konstant auftritt.

II. Abscheidung von Metallen hoher Lösungstension durch Elektrolyse ihrer in Aceton gelösten Salze.

Das Mittel, wasserzersetzende Metalle in wägbarer Menge elektrolytisch abzuscheiden, indem man sie in wässrigen Lösungen gemeinsam mit edleren Schwermetallen entlädt, führt nur in wenigen Fällen zum Ziel. Ein anderer Weg zur elektrolytischen Darstellung solcher Metalle ist die Verwendung nicht wässriger Lösungen. Endlich konnte noch eine Kombination beider Methoden benutzt werden, indem versucht wurde, aus nicht wässrigen Lösungen von Metallsalzgemischen Leichtmetalle gemeinsam mit Schwermetallen abzuscheiden.

Als Lösungsmittel für Salze, deren Metalle Wasser heftig zersetzen, war von STEPHAN LASZCZYNSKI und GORSKI¹ Pyridin und Aceton verwandt. Sie konnten so aus Lithiumchlorid mit 100 Volt angelegter Spannung metallisches Lithium gewinnen. Es gelang dies besser aus Pyridin- als aus Acetonlösung, in letzterer soll das Lithiumchlorid schlecht leiten. Und in Pyridin leitet Silberjodid, das sich darin in der Hitze bis zu 8% löst, den Strom garnicht, ebenso entwässertes Magnesiumchlorid und Kupfer-, Kadmium- und Kobaltsalze. Aus in Aceton gelöstem Silbernitrat soll dagegen das Silber sich ausscheiden, allerdings dendritisch oder pulverförmig. Nun hat KAHLENBERG² später gezeigt, daß konzentrierte Lithiumchlorid-Pyridinlösung, in einem Becherglase bei Zimmertemperatur mit einer Kohlenanode und einer breiten Eisenkathode mit 14 Volt und 0.2—0.3 Amp./100 qcm. Kathodendichte elektrolysiert, das Lithium metallisch als dichten, gut anhaftenden, silberweißen Niederschlag abscheidet. LASZCZYNSKI und GORSKI hatten also eine viel zu hohe Spannung angelegt, als zur Reduktion des Lithiums nötig gewesen wäre. Ohne Frage war dies auch bei der Acetonlösung der Fall, weshalb sie dort noch geringe Lithiumabscheidung bekamen und der ganze Strom hauptsächlich zur Reduktion des Acetons verbraucht

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 2 (1895), 55 und 4 (1897/98), 290.

² KAHLENBERG, *Journ. phys. Chem.* 3, 602.

wurde. Dieses wird nach K. ELBS¹ zu Isopropylalkohol und Pinakon reduziert, welches letzteres die Kathode als dickliches, in Aceton nicht lösliches Öl umgibt, wodurch der Strom allmählich auf Null herabgeht.

1. Ausfällung reiner Metalle.

Ein Versuch mit konzentrierter Lithiumchlorid-Acetonlösung bewies, daß schon mit 10—12 Volt Klemmenspannung Lithium metallisch zu gewinnen ist. Die Elektroden, Anode wie Kathode aus Platin, hatten wieder die früher angegebene Größe: 4×2.5 cm und standen in einem ca. 50 ccm fassenden Becherglase ca. 2—3 cm voneinander entfernt. Die Kathode bedeckte sich, während alsbald eine lebhafte Gasentwicklung an ihr einsetzte, mit einem schwarzen Niederschlage, der in Wasser gebracht, es heftig zersetzte. Bei längerer Dauer des Versuches stieg die Spannung, und die Kathode wurde von dem dicklichen Öl ganz umgeben, das wir als Pinakon bereits erkannt haben, und in dem das schwarze Lithium zum Teil suspendiert war. An der Anode machte sich keine Spur von Gasentwicklung bemerkbar, das dort auftretende freie Chlor chlorierte das Aceton $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$, wodurch also die Lösung sauer wird, und in dieser schwach sauren Lösung wird das Aceton besonders leicht reduziert. Man muß daher bei jedem neuen Versuch frische Lösungen verwenden.

Geht man mit der Spannung bis 8.5 Volt herunter, so scheidet sich ein metallisch blanker, grauer Lithiumüberzug auf der Kathode aus. Unterhalb 8 Volt erhält man aber keine Metallabscheidung mehr. In größeren Mengen läßt sich das Lithium so allerdings nicht gewinnen, da nach einiger Zeit, wenn die Lösung sauer genug geworden ist, nur noch Aceton reduziert wird.

Wieviel Metall bei einem Versuche gewonnen werden kann, zeigt die Titration der Alkalität, die ein während 30 Minuten ausgefallener Lithiumniederschlag in reinem Wasser hervorruft. Es wurden zur Neutralisation des entstandenen Lithiumhydroxyds 3.5 ccm 0.1 HCl verbraucht, was 2.46 mg Lithium in Metallzustande entspricht.

Aus den Chloriden wie Nitraten des Kaliums und Natriums liefs sich mit 14 Volt angelegter Spannung noch kein Metall gewinnen. Dagegen wurde mit einer 72 Volt-Batterie und 0.5 Amp./qdm. aus den Nitraten derselben Metalle ein blanker, hellgrauer Kalium- und ein weißgrauer Natrium-Niederschlag erhalten. Da sich während

¹ K. ELBS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900/01), 644.

der Elektrolyse der Elektrolyt heftig erwärmt, so wurde von außen mit Eis gekühlt, so daß die Temperatur im Bade nicht über $+10^{\circ}\text{C}$. stieg, wodurch auch die in der Wärme an der Kathode äußerst lebhaft vor sich gehende Wasserstoffentwicklung ganz beträchtlich herabgedrückt wurde. Die abgeschiedenen Niederschläge zersetzten Wasser heftig und wurden noch dadurch charakterisiert, daß sie in alkoholischer Kadmiumsulfatlösung das Cadmium reduzierten.

Um das Sauerwerden der Lösung zu verhindern, wurde versucht Kaliumhydroxyd in Aceton zu elektrolysieren. Bei Eiskühlung von außen schied sich auch mit über 30 Volt Klemmenspannung und 0.2 Amp./qdm. ein gut metallisches Kalium ab, aber auch nicht in größeren Mengen als vorher. Es entstand auch hier an der Kathode bald wieder ein dickes Öl, das nach Kampher roch, in der Lösung fiel ein rötlich-gelber Körper aus, an der Anode zeigten sich weiße Flocken.

Auch aus den Erdalkalisalzen lassen sich auf diese Art kleine Mengen von Metall erhalten. Wasserfreies Calciumchlorid in Aceton bei Eiskühlung mit 72 Volt und 0.1 Amp./qdm. gibt einen körnigen, platinweißen Calciumniederschlag der in Wasser langsam dicke Wasserstoffblasen erzeugt.

Trockenes Strontiumnitrat, in gleicher Weise behandelt, läßt einen bleigrauen Niederschlag entstehen, der viel heftiger Wasser zersetzt. An der Kathode war dabei während der Elektrolyse in beiden Fällen kaum eine Gasentwicklung bemerkbar.

Baryumnitrat wie -chlorid sind in Aceton fast gar nicht mehr löslich und beanspruchen 220 Volt angelegte Spannung, damit auf der Kathode ein hauchdünner Niederschlag erscheint, der aber doch einige Bläschen in Wasser zu entwickeln vermag.

Bei einem Versuch, die höhere Überspannung an Blei, Zink, Eisen und Kupfer auszunützen, kamen statt der Kathoden aus Platin solche jener Metalle zur Verwendung, ohne jedoch zu größeren Ausbeuten zu führen.

Magnesium-, Aluminium- und Berylliumsalze geben dagegen in keinem Falle (bis 72 Volt angelegter Spannung untersucht) Metallabscheidung.

2. Legierungsversuche.

Es wurde zunächst in der konzentrierten Lithiumchloridlösung Silberchlorid aufgelöst und mit 0.1—0.5 Amp./qdm. und Silberanoden elektrolysiert. Bei den dazu gehörigen verschiedenen Klemmen-

spannungen fallen äußerlich, wie chemisch verschiedene Niederschläge aus. Diese wurden stets auf einen etwaigen Salzeinschluss untersucht, doch ist in den in der folgenden Tabelle angeführten ein solcher niemals beobachtet worden.

Tabelle XI.

Klemmen- spannung	Farbe	Beschaffenheit der Niederschläge	
		Zusammensetzung	Verhalten gegen Wasser
4.6 Volt	dunkelgrau	reines Ag	zersetzt kein Wasser
5.0 „	schwärzlich	„	„ „ „
6.5—7 „	hellgrau	Ag + Li	zersetzt Wasser
8 „	„	„	„ „
9 „	grau	„	„ „
12.5 „	hellgrau	„	„ „

Es liefs sich hier also von einer bestimmten Klemmenspannung an (ca. 6 Volt) Lithium neben Silber ausfällen. In reiner Lithiumsalzlösung erschienen bei ca. 8 Volt Klemmenspannung die ersten Spuren von Metall. Bemerkenswert ist, dafs, wenn das Silber rein ausfällt, es mifsfarbig aussieht. Ein Niederschlag mit Metallfarbe erscheint erst, wenn Lithium dabei ist.

Bei einem Dauerversuch (mit 10 Volt) war der Niederschlag nicht kompakt, sondern zerrissen. Er enthielt Silber-Lithium, doch hatte sich dasselbe eventuell nur anfänglich abgeschieden und war später ganz von reinem Silber umschlossen, weshalb der Niederschlag Wasser nicht zersetzte.

Löst man Silberchlorid durch Schütteln in konzentrierter Kaliumnitrat-Acetonlösung und elektrolysiert mit 9.5 Volt Klemmenspannung und 0.5 Amp./qdm, so trübt sich die Lösung, während an der Kathode ganz feine Bläschen aufsteigen und ein schwärzlicher Niederschlag sich darauf abscheidet, der in Wasser Wasserstoff entwickelt, sich aber durch Hin- und Herschwenken zum Teil von der Elektrode ablöst. Kalium ist also metallisch zugegen. In Salpetersäure löst sich der Niederschlag klar, mithin ist kein Chlorsalz eingeschlossen. Nach der Silberfällung läfst sich im eingedampften Filtrat Kalium in der nichtleuchtenden Bunsenflamme nachweisen. Ein Niederschlag in Schwefelsäure gelöst, gibt die bekannte Salpetersäurereaktion mit Ferrosulfat nicht. Salzeinschluss hat also nicht stattgefunden. Mit höherer Spannung 11.5—13 Volt erhält man grünlich-schwarze,

leicht abwischbare Fällungen an der Kathode, die Wasser deutlich zersetzen. Aus gesättigter Kaliumsilbernitratlösung fällt bei 8.5 Volt und 0.4 Amp./qdm ein schwärzlicher Niederschlag, der gegen Wasser beständig ist. Nach seiner Lösung in Säuren und Eindampfen derselben war immer bei öfterer Wiederholung des Versuches eine Spur Kalium zu konstatieren.

Erdalkalien lassen sich zusammen mit Silber bis zu Spannungen von 10 Volt nicht abscheiden.

Mischt man Calcium- und Aluminiumchlorid oder Lithium- und Calciumchlorid in Aceton, so erhält man bei Spannungen von zirka 10 Volt Niederschläge, die Wasser wohl zersetzen, aber auch stets Chlorsalz eingeschlossen haben.

Zusammenfassung.

1. Magnesium läßt sich mit Nickel zusammen aus wässriger Lösung metallisch ausscheiden, falls der Elektrolyt an Magnesiumsalz hoch konzentriert ist. Bei geringer Magnesiumkonzentration und besonders wenn Ammonsalz zugegen ist, ist dagegen eine quantitative Trennung des Magnesiums vom Nickel durch Elektrolyse möglich.

2. Es wurde der Einfluß:

- a) der Konzentration
- b) der Temperatur
- c) der Stromdichte (Spannung)

auf die Bildung von Nickelmagnesium studiert.

3. Ebenso gut wie mit Nickel kann man das Magnesium mit Kobalt ausscheiden, weniger gut mit Eisen, nur in Spuren mit Zink.

4. Aluminium und die Erdalkalien lassen sich nicht gemeinsam mit Schwermetallen aus wässrigen Lösungen gewinnen.

5. Die Alkalien lassen sich in geringen, aber sicher nachweisbaren Mengen aus wässrigen Lösungen mit Nickel und Zinn, dagegen nicht mit Eisen und Silber ausscheiden.

(Ammonium scheint dies mit dem Silber, nicht aber mit Nickel und Eisen zu tun.)

6. Man erhält, wie die Aufnahme der Zersetzungskurven lehrt, keine Legierungen von bestimmter Zusammensetzung, sondern das Schwermetall dient dem Leichtmetall als Lösungsmittel.

7. Die hohen Potentiale der aus gemischten Salzlösungen gefallenen Niederschläge liefern einen Beweis für die Anwesenheit von darin gelösten Leichtmetallen.

8. Nickelmagnesiumsulfat bildet in wässrigen Lösungen keine komplexen Ionen, ist somit dem Nickelammoniumsulfat nicht analog, was im Einklang steht mit seinem Verhalten bei der Kristallisation.

Alle Sulfatdoppelsalze mit Kalium- oder Ammonsulfat, bei denen letztere das Konstitutionswasser der Schwermetallsulfate vertreten, scheinen in Lösung komplexe Ionen zu bilden.

9. In Acetonlösung lassen sich die Alkalien und Erdalkalien aus ihren Salzen zu Metall reduzieren, nicht aber das Magnesium, Aluminium und Beryllium.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. COEHN für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine beständige Unterstützung und wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, im Mai 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1904.

Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid.

Von

A. C. CHRISTOMANOS.

Mit 1 Figur im Text.

Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Phosphortribromids, die in der jüngsten Zeit vielfach auch zu Reduktionen in der synthetischen organischen Chemie ausgenützt wird, ist jede Anleitung zu dessen bequemer und reichlicher Bereitung willkommen, besonders wenn durch dieselbe etwa vorkommende Gefahren und die Herstellung kompensiöser Apparate umgangen werden.

Die in der Literatur angeführte Methode von J. PIERRE¹ und A. LIEBEN² durch Überleiten von Bromdampf mittels eines Kohlen säurestroms über Phosphor ohne Kühlung oder unter Eiskühlung erfordert viele Stunden, veranlaßt einen namhaften Verlust an Brom, gibt nur eine ungenügende Ausbeute und meist phosphorhaltiges Produkt; die Methode von KEKULÉ³ durch sukzessives Eingießen einer Lösung von 239.88 Teilen Brom in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von 31 Teilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Abdestillieren des Lösungsmittels, läßt zwar nichts zu wünschen übrig, erfordert aber sehr reinen Schwefelkohlenstoff und gibt ein fast immer schwefelhaltiges Präparat; die Darstellung nach LÖWIG⁴ durch Überleiten von Phosphordampf über erhitztes Quecksilberbromid ist kostspielig und gefährlich und gibt ein phosphorhaltiges Präparat, an welchem Übelstände auch die Methode von SCHOR-

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 20, 5.

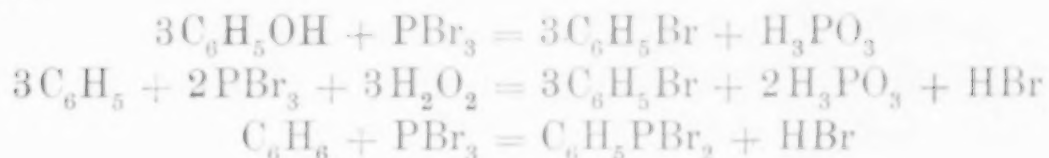
² *Ann. Chem.* 146, 214.

³ *Ann. Chem. u. Pharm.* 130, 16.

⁴ *GMELIN-KRAUTS Chemie*, I. Abtlg. 2, S. 334.

LEMMER¹ leidet, nach welcher Brom tropfenweise auf roten Phosphor einwirkt und das Produkt dann rektifiziert wird.

Bei der Anstellung von Versuchen, um entsprechend den Reaktionen:



Brombenzol oder Phosphenyldibromid zu erhalten, bemerkte ich, daß Phosphortribromid zwar ohne direkte Wirkung auf Benzol ist, daß aber beim Eintröpfeln von Brom auf Phosphor unter einer Benzolschicht, der Phosphor aufgelöst wird und sich reichliche Bromwasserstoffdämpfe entwickeln. Auf die beiden ersten Reaktionen behalte ich mir vor wieder zurück zu kommen; nach der dritten aber bildete sich, wenn Brom auf Phosphor unter Benzol einwirkte, wirklich Phosphenylbromid², wenn auch nur in ganz minimaler Quantität, dagegen ergab sich eine reichliche Ausbeute an Phosphortribromid, dessen Darstellung ich hier erwähnen will.

Je einen mit zweifach durchbohrtem Kork versehenen Glaskolben von 1 Liter Inhalt bringt man reines thiophenfreies Benzol, dessen Menge nicht gewogen zu werden braucht, wenn man nicht eigens die Nebenprodukte kontrollieren will. Nimmt man 90—120 ccm, so kann man damit 20—200 g Phosphor oder mehr in Tribromid überführen und kann es nach dem Fraktionieren immer wieder zu einer neuen Darstellung benutzen. Vom Phosphor wurden je nach der darzustellenden Menge Tribromids 20 oder mehr Gramm in Stücke zerschnitten, gut getrocknet und in das Benzol gebracht, worauf der Kork aufgesetzt wird, der einen mit Glasstöpsel versehenen Tropftrichter trägt, dessen Rohr unten schräg zugeschnitten ist; in die andere Bohrung des Korkes bringt man ein bajonettförmig gebogenes Ableitungsrohr.



Man wiegt nun für je 20 g gelben Phosphors 155 g Brom in einem Fläschchen ab und füllt davon je nach Bedarf in die Kugel des Tropftrichters. Ich nehme stets reines und wasserfreies Brom,

¹ ROSCOE-SCHORLEMMER, *Ausf. Lehrbuch d. Chem. I*, S. 405.

² A. MICHAELIS und H. KÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9 (1876), 519.

sowie auch reinen Phosphor (nach HEMPEL) um sofort ein reines Präparat zu bekommen; aber auch käufliches Brom und Phosphor können angewendet werden, da schliesslich oftmaliges Fraktionieren immer reines Tribromid liefert. Eine Verunreinigung des Phosphors mit Arsen ist aber unangenehm, weil das Arsentribromid wohl erst bei 220° überdestilliert, aber schon mit den Dämpfen des Phosphortribromids flüchtig ist.

Man kann den Versuch unbehindert im Arbeitszimmer selbst vornehmen, da nur wenig Bromwasserstoffdämpfe entweichen und meistens absorbiert werden; nur gegen das Ende der Operation ist es nötig unter den Abzugsschrank zu gehen, weil dann bei dem kleinen angewandten Bromüberschuss sich etwas Phosphopentabromid bildet und bei der Einwirkung des Broms auf das fertige Tribromid eine starke Temperaturerhöhung stattfindet, infolge welcher der vom Phosphortribromid wie auch vom Benzol reichlich absorbierte Bromwasserstoff unter Aufwallen massenhaft entweicht. Unter ununterbrochenem Schütteln mit der Hand oder im Schüttelapparat lässt man das Brom in kleinen Tropfen einfließen und wenn sich auch hier und da eine Temperaturerhöhung kundgibt oder ein scharfes Knattern bei der Berührung des Phosphors mit Bromtropfen sich hören lässt, so steigt doch die Temperatur nie bis zur Siedehitze des Benzols. Dieser Erhitzung beugt man übrigens vor durch wiederholtes Eintauchen des Glaskolbens in ein Becken mit kaltem Wasser oder indem man den Kolben in ein hohes Wassergefäß stellt und dieses durch den Schüttelapparat hin und her schütteln lässt.

Hat man 20 g Phosphor genommen, so ist die Operation in nicht ganz einer Stunde beendet. Gleich nach den ersten Tropfen Brom trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit, die Phosphorstückchen werden dunkelgelb, schmelzen an der Oberfläche und verteilen sich in der Flüssigkeit in Form von Flocken. Dann erwärmt sich das Gemenge, die Flocken verschwinden und das Benzol wird intensiv gelb, der Phosphor schmilzt und vermindert sich zusehends bis auf einen ganz kleinen, roten oder dunkelfarbigem Rest, es zeigt sich weißer, eigentümlich nach Benzol riechender Bromwasserstoffdampf im Kolben und an der Spitze des Ableitungsrohres, bis schliesslich die Flüssigkeit fast mit der Präzision eines Indikators rötlich und endlich rot wie Bromwasser wird und diese Farbe auch nach einiger Zeit nicht mehr verschwindet. Die Reaktion ist nun beendet. Fügt man nunmehr noch einige Tropfen Brom hinzu und lässt erkalten,

so erscheinen kleine und gut ausgeprägte, orangegelbe Kristalle an den Wänden des Glaskolbens, die aus Phosphorpentabromid bestehen und hervorgerufen werden müssen, um einem Überschufs oder einer Lösung von Phosphor im Tribromid vorzubeugen. Wird der Kolben jetzt in heißes Wasser getaucht, so schmelzen und verschwinden die Kristalle, durch freies Brom rotgelb gefärbter Bromwasserstoffdampf entweicht und die Flüssigkeit bleibt trotzdem und nach allem Schütteln noch lebhaft gelbroth gefärbt. Entfärbt wird sie nur durch längeres Erhitzen zum Sieden. Sie wird noch warm (etwa 80—100° C.) in einen Fraktionierkolben filtriert und von dem rotgelben, breiig zähen Rückstand getrennt, welcher, wenn man den zur Operation benutzten Glaskolben direkt zum Fraktionieren benutzen wollte, noch bevor die letzten Anteile von Phosphortribromid überdestilliert worden wären, zu einer heftigen und gefährlichen Explosion Veranlassung geben könnte.

Dieser Rückstand, der wenige Dezigramm beträgt, besteht zum größten Teil aus Phosphor, enthält auch Pentabromid, Tribromid und ein mit leuchtender, gelbgrün umsäumter, rufsender Flamme verbrennendes und dann verkohlendes Benzolderivat, das oberflächlich nitriert nach Bromnitrobenzol riecht, aber auch vor der Einwirkung von Salpetersäure einen eigentümlichen Geruch nach Bittermandelöl, Benzylbromid und etwa nach Amylalkohol zeigt. Der Rückstand ist in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Getrocknet ist er hell orangerot und schwer entzündlich. Meiner Meinung nach besteht er zum größten Teil aus R. SCHENKS hellrotem, amorphen Phosphor und sein aromatischer Begleiter aus Phosphenylpolybromid, das nach Übertreiben des meisten Phosphortribromids Anlaß zur Explosion gegeben haben mag. Filtriert man aber, wie oben erwähnt, das Reaktionsprodukt, so kann man ohne jede Gefahr zur Fraktionierung schreiten. Der fragliche Rückstand aus Versuch V (siehe unten) enthielt überdies noch Chlor, wohl von einer Verunreinigung des Broms, und konnte also möglicherweise eine Chlorverbindung des Phosphors und Phenyls die Explosion hervorgerufen haben.¹ Nach einiger Zeit, wenn der

¹ Noch viel heftiger ist die Einwirkung von Chlor auf gelben Phosphor unter einer Benzolschicht. Es gibt jedenfalls viel Phosphortrichlorid und reichlich Phosphenylverbindungen. Man kommt aber nicht zum Ziele, da beim Fraktionieren sich Trübungen und hellroter Phosphor ausscheiden und heftige Explosionen veranlassen. Auch ein öfteres Filtrieren hilft nichts. Noch vor der vollständigen Sättigung mit Chlor bewirkt jede in dieser Phase der Reaktion den Phosphor treffende Chlorblase Entzündung und dann Schwärzung des Benzols.

Rückstand an feuchter Luft gestanden hat, findet man phosphorige, Phosphorsäure und Phosphenylsäuren darin.

Die Destillation des Reaktionsproduktes bietet keine Schwierigkeiten und geschieht über dem Drahtnetz.

Zuerst entweichen Ströme von Bromwasserstoff und die Farbe der rötlichen Flüssigkeit wird gelb und nach der gänzlichen Verjagung des hartnäckig anhaftenden Broms ganz wasserhell. Bei 75° gehen die ersten Tropfen über, aber sofort steigt das Quecksilber auf 81° und bleibt konstant bis der größte Teil des Benzols überdestilliert ist. Doch vom ersten Tropfen bis zum letzten stößt dasselbe reichlichen Bromwasserstoffdampf aus und auch sein Geruch ist nicht der des reinen Benzols, sondern zeigt deutlich den auch dem Phosphortribromid hartnäckig anhaftenden, eigentümlichen Phosphenyl- oder Benzyl- oder Nitrobenzolgeruch. Die Menge der ersten Fraktion zwischen 75—85° ist viel kleiner als die ursprünglich angewandte Benzolquantität, wie aus der unten folgenden Vergleichung von neun Versuchen zu ersehen ist. Dagegen ist auch die zweite Fraktion von 86—120° noch stark benzolhaltig, so daß diese beiden Fraktionen von 75—120°, die reichlich überdestillieren, um etwa 10—14% ihres Gewichtes mehr betragen, als die angewandte Benzolmenge ausmachte. Ich kann dies nur dem absorbierten Bromwasserstoff und dem mitgerissenen Phosphortribromid zuschreiben, denn bei der nachherigen Rektifikation dieser beiden Fraktionen ist kein niedriger oder höher siedendes Nebenprodukt außer Benzol zu finden, wohl aber haftet dem Destillate bis zum Siedepunkt von 120° der dichte Rauch des Bromwasserstoffs an und auch Phosphor ist in diesem Benzol durch Oxydieren mit Salpetersäure und Fällung mit Magnesiamischung nachzuweisen. Um dieses Benzol aus den beiden Fraktionen zu isolieren, wurden dieselben mit Wasser und Natronlauge im Scheidetrichter gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wieder destilliert, wo sich dann aus etwa 100 g Destillat 84—85 g reines, aber immer noch eigentümlich riechendes Benzol ergaben.

Von 120° an steigt das Quecksilber des Thermometers sehr rasch auf 167° und man erhält kaum einige Tropfen intermediären Destillats, das zwar keinen Bromwasserstoffdampf mehr ausstößt, schließlicb aber Phosphortribromidrauch abgibt.

Von 167—172°, selten bis 173°, geht beinahe der ganze Rest über; hellroter amorpher Phosphor scheidet sich an den Wänden des Fraktionierkolbens als Anflug ab und nur ein ganz kleiner, orangerot

bis schwarzbraun gefärbter Rest bleibt zurück, der nicht zu destillieren ist, mit Wasser versetzt, wenn er noch heiß ist, sich wie Phosphortribromid zersetzt, wobei zwischen dem Bromwasserstoffdampf mitunter eine dunkelgelbrote Flamme hervorschlägt und der dichte Rauch sich in der Nachbarschaft der Flamme oft schwärzt. Ungelöst bleibt gewöhnlich ein kleiner Rückstand von hellrotem Phosphor zurück.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde stets von 20 g reinen gelben Phosphor ausgegangen, dieselbe mit einer Schicht von meistens 90 g Benzol bedeckt und unter Schütteln und Erkälten durch kaltes Wasser Brom tropfenweise hinzugefügt bis eben zur konstanten Rotfärbung und Auflösung des Phosphors. Ein Bromüberschuß wurde durch Eintauchen in heißes Wasser und längeres Erhitzen mit aufgesetztem Kühlrohr verjagt und die gelb gewordene Flüssigkeit dann filtriert und fraktioniert.

Versuchsreihe:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Phosphor	20	20	20	20	20	20	20	20	20 g
Benzol	150	90	122	120	90	90	90	90	90
verbraucht. Brom	170	150	163	155	155	143	163	168	143
Gesamtgewicht:	340	260	305	295	265	253	273	278	252

Nach der Einwirkung:

Verlust an HBr und C_6H_6	3	0.8	2.2	1	1.2	0.5	1	2.1	2.6
Verlust an Brom	8	0	5	0	0	0	1	1.1	0
hellroter Rückstand	0	1.1	0	0.5	0.8	2.5	0	0	3.5
zur Fraktionierung gebr. Flüssigkeit	332	258	297.5	293.5	263	250	271	275	246

Fraktionen in annähernden Gewichtsmengen:

75—85°	97.5	53.5	90.5	85	51	50	54	54	51.5
86—120°	80	46.5	54	47	50.5	40.5	58.5	63.5	41
120—166°	—	0.3	—	0.5	0.4	1.7	—	—	2
167—172°	149.5	156	150	156.5	158.5	149	158	157	149
Phosphorrückstand	—	0.5	—	0.5	1.0	1.5	—	—	1.8
Verlust an HBr und C_6H_6	5	1.2	3	3	1.5	0.3	0.3	0.3	0.7

Im Mittel erhält man nach diesem Verfahren 153.7 g Phosphortribromid aus 20 g Phosphor, und da 20 g Phosphor nach der Theorie 174.76 g PBr_3 liefern sollten, kann man annehmen, daß die Ausbeute ungefähr 88 % der theoretischen ist.

Um aus diesem ersten Destillat ganz reines Tribromid zu gewinnen, färbt man dasselbe durch 2—3 Tropfen Brom rot, wobei

unter Aufwallen gelbe Flocken von Pentabromid entstehen, erhitzt bis zur Entfärbung am Wasserbade und weiter bis zum Sieden, wodurch der stets noch gelöst anwesende Phosphor und das gebildete Pentabromid in Tribromid verwandelt werden und destilliert. Es gehen zunächst zwischen 160 und 169.5° nur ganz unbedeutende Mengen von nach Benzol u. s. w. riechendem Tribromid über, während hierauf bei Anwendung einer Siederöhre nach WURTZ oder eines LINNEMANNschen Aufsatzes fast die ganze Flüssigkeit bei 170—171° überdestilliert und nur ein unbedeutender Rückstand von Tribromid und Phosphenylbromid bei 172—173° die dritte Fraktion bildet. Bei einer einigermaßen langen Siederöhre beträgt dieser Rest 2—4 g, wovon der größte Teil aus Phosphortribromid besteht. Er besitzt denselben, nicht penetranten aber nachhaltigen, oben beschriebenen Geruch, welcher beim Vermischen mit Wasser noch deutlicher hervortritt und selbst nach Wochen nicht verschwindet. Wird dieser Fraktionierungsrückstand mit etwas kaltem Wasser versetzt, so beginnt nach einiger Zeit eine Gasentwicklung von Bromwasserstoff, die unter Selbsterhitzung bald lebhaft wird; ist dieser Rückstand aber noch heiß, so bewirkt zugespritztes Wasser eine höchst stürmische Gasentwicklung und zwischen den dichten Wolken von Bromwasserstoff schlägt eine fahle gelbliche Flamme hervor, die sich einige Sekunden lang über der Öffnung des Kolbenhalses und inmitten des Bromwasserstoffdampfes erhält. Nach dieser heftigen Reaktion enthält die stark saure wässrige Flüssigkeit Bromwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure und zeigt auch sehr stark jenen charakteristischen Geruch, den auch der entweichende Bromwasserstoffdampf mitführt. Diese wässrige Lösung gibt, mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunstung Spuren gelblicher Öltröpfchen, die ohne zu kristallisieren erstarren und denselben Benzyl- u. s. w. Geruch bewahren. Von einer näheren Untersuchung dieses Körpers konnte selbst bei der Darstellung von 1 kg Phosphortribromid nicht die Rede sein.

Es ist nach dem Gesagten evident, daß bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Phosphor in Gegenwart von Benzol dieses letztere bedeutend in Mitleidenschaft gezogen wird. Außer dem Geruch, der dem Benzol wie dem Bromwasserstoff und dem Phosphortribromid hartnäckig begleitet, bezeugt dies der Benzolverlust und der massenhafte Bromwasserstoffdampf, sowie die Azidität sämtlicher Destillate. Um aus derselben einen Fingerzeig zu erhalten, wusch ich die beiden ersten Fraktionen (Versuch V.) mit

300 ccm kalten Wassers sorgfältig aus, trennte mittels Scheidetrichters und bestimmte durch Normalkalilauge die gesamte Azidität, fällte mit Ammoniak und Magnesiamischung die Phosphorsäure und zog dieselbe von der Gesamtazidität ab. Ich fand auf diese Weise 5.532 g Phosphorsäure, H_3PO_4 , und 13.74 g Bromwasserstoff oder 1.75 g Phosphor und 13.57 g Brom, was auf 15.32 g Phosphortribromid hindeuten würde, um welche die Ausbeute an Tribromid allein schon kleiner ausgefallen wäre, wenn nicht auch ein kleiner Teil des Phosphors und des Broms mit dem Benzol andere Reaktionen eingegangen wäre. Ob nun infolge derselben Phosphenylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$, und verwandte Körper oder den Chlorphosphinen A. MICHAËLIS analoge Bromphosphine gebildet werden und in welchem Maße, darüber konnte die Fraktionierung allein nicht entscheiden und es müssen damit in größerem Maßstabe Versuche ausgeführt werden. Im Mittel gingen so bei Anwendung von 20 g Phosphor, 155 g Brom und 90 g Benzol, außer den oben angeführten Verlusten noch 1.52 g Phosphor, 1.68 g Brom und 3.3 g Benzol und Bromwasserstoff verloren.

Was nun die Eigenschaften des nach dieser Methode dargestellten Phosphortribromids betrifft, so glaube ich dieselben erwähnen zu müssen, um manche in den Lehrbüchern und der Literatur angeführten Angaben zu vervollständigen.

1. Die Formel des Phosphortribromids ist PBr_3 , das Molekulargewicht = 270.88, die Dampfdichte ($\text{H} = 1$) bei $182^\circ = 135.44$ (gefunden 134.2), das spezifische Gewicht des Dampfes ($\text{Luft} = 1$) = 9.3589.

2. Der Siedepunkt (korr.) bei 761 mm Barometerstand = 171° (genau meist 170.8° oder $170\text{—}171^\circ$), während ihn J. PIERRE¹ zu 175.3° und KEKULÉ² zu 175° angaben. Nach THORPE³ ist er = 172.9° .

3. Der Erstarrungspunkt (Schmelzpunkt) bei 761 mm Druck ist -41.5°C. — Derselbe wurde gefunden durch Einstellen eines Probierrohres mit 25 ccm Phosphortribromid in feste Kohlensäure. In die Probierröhre tauchte fast bis auf den Boden ein gläserner Rührer und ein geprüftes Weingeistthermometer, dessen Alkohol

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 20, 5.

² *Ann. Chem. u. Pharm.* 130, 16.

³ *Chem. Soc. Journ.* 37, 141.

durch Fluoreszein gefärbt war. Rührer wie Thermometer wurden durch einen Kork lose an der Öffnung des Reagierzylinders befestigt und dieser mittels eines Stativs über einem nicht zu engen Becherglase festgehalten. Das Becherglas wurde außen durch Eis gekühlt und mit Äther so gefüllt, daß die ganze Säule des Phosphortribromids bis über die Höhe des Weingeistgefäßes des in demselben befindlichen Thermometers von ihm umspült war. Nachdem der Alkohol des Thermometers auf 0° gesunken war, wurde löffelweise Schnee aus fester Kohlensäure mit dem Äther verrührt und so die Temperatur des Phosphortribromids stetig erniedrigt. Bei gänzlicher Unbeweglichkeit des Tribromids war dasselbe bei -61° C. noch klar und flüssig, natürlich infolge von Überkaltung (superfusion), wurde aber beim weiteren Sinken der Temperatur um 0.5° bei -61.5° sofort durch die ganze Masse fest, weiß und schneeförmig, an den Wänden durchscheinend wie Eis, ohne vorerst eine Spur von Kristallisation zu zeigen. Zugleich aber stieg die Temperatur rasch und mit in gleichen Zeitintervallen sich vermindender Geschwindigkeit bis auf -41.5° C. und verharrte lange auf diesem Punkte nach Herausnahme aus dem Kohlensäurebrei, der eine Temperatur von -79.5° zeigte, bis zum Beginn des Schmelzens. Als die Temperatur wieder zu steigen begann und bei -40° mehr als die Hälfte des Phosphortribromids sich verflüssigt hatte, wurde stark gerührt, worauf sich momentan wieder die Temperatur von -41.5° einstellte, um gleich darauf zu steigen.

Das gebildete Eis schwamm nicht auf der Oberfläche, sondern war schwerer und sank unter die Flüssigkeitssäule. Bei -25° wurde durch erneutes Einstellen in den Kohlensäurebrei gekühlt und dabei heftig gerührt, wo dann bei -41.5° die Erstarrung wieder einzutreten begann. Nun aber zeigten sich beim sehr langsam fortschreitenden Schmelzen an den Rohrwänden deutliche, blättrige, plattenförmige, durchsichtige Kristalle.

4. Das Phosphortribromid ist eine wasserhelle, leichtbewegliche, stechend riechende, an der Luft und besonders an der feuchten, starkkrauchende, schwere Flüssigkeit. Dieselbe trübt sich mit der Zeit in Flaschen ganz schwach infolge sich spurenweise ausscheidenden Phosphors, den sie gelöst enthält; die Trübung verschwindet aber beim Erwärmen noch vor dem Siedepunkt, wobei die nun klare Flüssigkeit eine schwach gräulichgelbe Färbung annimmt. Wenn man aber selbst diese Spur Phosphors noch entfernt, was, wie schon erwähnt, leicht dadurch geschieht, daß man vor der letzten Rekti-

fikation mit einigen Tropfen wasserfreien Broms schüttelt, den gelben, flockigen Kristallbrei durch Abgießen trennt und die Flüssigkeit nun nach konstant bleibender Gelbfärbung einige Zeit hinstellt, siedet und rektifiziert, bleibt die Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren immer klar.

5. Es ist eine in hohem Grade ätzende Flüssigkeit. Ihr Dampf färbt Haut und Papier gelbbraun; sie selbst färbt ebenfalls die Haut, Papier und Holz hell gelbbraun, zu gleicher Zeit greift sie dieselben aber schon in trockenem Zustande heftig an; in feuchtem dagegen werden diese Körper tief geätzt. Kork und Kautschuk schwärzen sich und werden gleichsam verkohlt, aufgebläht und verkrümelt. Wäsche, Kleidungsstücke, Schuhe und Leder werden sofort geschwärzt und total verbrannt und durchfressen; ein Wegwaschen mit Wasser verschlimmert die Sache. Auf zarten Stellen der Haut, die sich durch die Kleider hindurch sofort intensiv gelb färbt und abhäutet, bringt sie wegen der Reaktion mit Wasser und der Bildung von Phosphorsäure tiefe und sehr schwer heilende Brandwunden hervor, wobei natürlich die Applikation von Wasser im ersten Momente schon wegen der Wärmeentwicklung noch schädlicher wirkt, wenn nicht vorher das Phosphortribromid durch schleuniges Abtrocknen entfernt worden ist.

6. Der Lichtbrechungsexponent des Phosphortribromids ist sehr bedeutend; größer als der des reinen Schwefelkohlenstoffs ($=1.678$). Mittels des Refraktometers von FÉRY fand ich nach der Formel $n = 1 + (1.0937 \times 0.635)$ bei 19.5° C. unter Anwendung von Natriumlicht $n = 1.6945$.

7. Über sein spezifisches Gewicht lauten die Angaben sehr verschieden: JS. PIERRE¹ nimmt es bei 0° zu 2.9249 an, welche Zahl in der ganzen Literatur vorkommt; THORPE² zu 2.9231 bei 0° und zu 2.49541 beim Siedepunkt (nach ihm $=172.9^{\circ}$); A. WURTZ³ zu 2.85.

Ich bestimmte es mittels der MOHRschen Wage, des Pyknometers und des SPRENGELschen fünfzig-Kubikzentimeterfläschchens (eines Pyknometers nach SPRENGEL mit einem Inhalt von 50 ccm Wassers bei 15°).

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 20, 5.

² *Chem. Soc. Journ.* 37, 141.

³ WURTZ, *Dictionn. de Chimie*, II 2, p. 960.

50 ccm destilliertes Wasser wogen bei 0° und bei 15° 50.0442 g und 50.0020 g; 50 ccm Phosphortribromid bei denselben Temperaturen wogen 144.3616 g, 142.7438 g und außerdem noch bei 27° 141.025 g, voraus das spezifische Gewicht auf Wasser von 4° bezogen:

$$\text{bei } 0^{\circ} = 2.88467,$$

$$\text{bei } 15^{\circ} = 2.85234,$$

$$\text{bei } 27^{\circ} = 2.82053.$$

8. Das Phosphortribromid erwärmt sich beim Erhitzen unheimlich rasch und auch sein Ausdehnungskoeffizient ist sehr groß, mehr als viermal größer als der des Quecksilbers, weshalb denn auch sein Volum beim Fraktionieren sichtlich anschwillt.

Ist nach J. PIERRE¹ sein Volum bei $0^{\circ} = 1$, so ist es bei $t^{\circ} = 1 + 0.0008472 t + 0.00000043672 t^2 + 0.000000002528 t^3$.

Ich berechnete den Ausdehnungskoeffizienten Σ aus den bei 0° , 15° und 27° gefundenen spezifischen Gewichten d_0 , d_{15} und d_{27} nach der Formel (wobei $t_{15} = 15^{\circ}$, $t_{27} = 27^{\circ}$):

$$\Sigma = \frac{d_0 - d_{15}}{d_{15} \times t_{15}} = 0.0007554$$

und bei 27°

$$\frac{d_0 - d_{27}}{d_{27} \times t_{27}} = 0.0007876.$$

Ferner aus dem Gewichte von 50 ccm Phosphortribromid bei 0° und 15° (b_0 und b_{15}) unter Anwendung der Korrektur für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Jenaer Glases ($3\sigma = 0.000025$) nach der Formel:

$$\Sigma = 3\sigma \frac{b_0}{b_{15}} + \frac{1}{t_{15} - t_0} \times \frac{b_0 - b_{15}}{b_{15}} = 0.0007807825.$$

9. Das Phosphortribromid ist nicht brennbar und bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzuzünden;² wohl aber entzündet sich sein Dampf beim Annähern an eine Flamme, nicht etwa der bei gewöhnlicher Temperatur an fast trockner oder feuchter Luft sich zeigende und aus Bromwasserstoff bestehende, noch auch der bei

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 20, 5.

² H. ERDMANN, Lehrbuch d. Chem. 1898 I, S. 372, gibt es als brennbar an.

100° oder 140° auftretende, sondern nur der aus siedendem PBr_3 sich bildende. Derselbe entweicht in die Luft und zerstreut sich, wenn er nicht durch eine Flamme entzündet wird; dann aber brennt er mit dunkelgelber, fahler Flamme, die weissen Rauch ausstößt und sich mit Bromdampf umgibt. Der weisse Rauch ist, wie schon BERTHELOT¹ angab, Phosphorpentoxyd.

Sauerstoff auf oder in kaltes Phosphortribromid geleitet, bewirkt keine Reaktion; wenn aber ein dünner Strom von Sauerstoffgas mit siedendem Tribromid oder dessen heissem Dampf zusammenkommt, so entweicht Brom nach der Gleichung



und der Phosphor verbrennt mit blendend gelber Flamme, die sich sehr verbreitert, und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid.

10. In Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst sich Phosphortribromid ruhig und ohne Wärmeentwicklung zu klaren Flüssigkeiten auf. Die ätherische Lösung wird beim Verdunsten des Äthers gelb und entwickelt viel Bromwasserstoff.

11. Phosphortribromid löst Phosphor und Jod reichlich auf. Die Lösung des Jods ist dunkelkirschrot. Über die Phosphorlösung werde ich in einer zweiten Mitteilung detailliert zurückkommen.

12. Die Einwirkung des Wassers auf Phosphortribromid ist je nach der Quantität und der Temperatur sehr merkwürdig. Man kann sie zu einem prächtigen Vorlesungsversuch benutzen.

In einen hohen Reagierkelch mit Fufs stellt man ein ziemlich weites Probierrohr aufrecht und gießt etwa 5 ccm Tribromid hinein. Bringt man nun aus einer Spritzflasche viel kaltes Wasser — etwa mehr als 20–25 ccm — hinzu, so bildet dieses eine Schicht über dem Tribromid und man bemerkt vorerst gar keine Reaktion, höchstens eine leichte Erwärmung, worauf beim Umschwenken das Tribromid sich auflöst und verschwindet. Die Reaktionsprodukte, Bromwasserstoff und phosphorige Säure, befinden sich nun in der wässerigen Lösung. Nimmt man aber viel weniger Wasser, so erfolgt die Auflösung zwar zunächst ohne sichtbare Phänomene, aber die stattfindende Wärmeentwicklung erwärmt nun bedeutend das kleinere Wasser, Gasblasen steigen aus der Tribromidschicht in das Wasser und verschwinden darin, anfangs vereinzelt und träge, zuletzt aber

¹ M. BERTHELOT, *Compt. rend.* 86, 859.

stürmisch, bis schliesslich unter starker Erhitzung und unter Ausstossung von dichten Wolken Bromwasserstoffdampfes die Reaktion fast explosionsartig beendet ist.

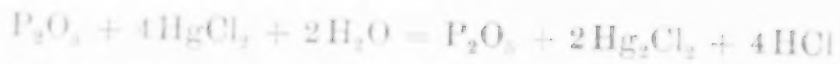
Spritzt man aber siedendes Wasser in die Probierröhre mit dem kalten Phosphortribromid, so erfolgt mit einem Male sofort die heftige Endreaktion.

Bei diesen drei Versuchen findet sich stets der gesamte Phosphor des Tribromids im Wasser gelöst als phosphorige Säure wieder.

Hat man aber vorher das Phosphortribromid in der Probierröhre zum heftigen Sieden erhitzt und spritzt nun aus der Spritzflasche kaltes oder heisses Wasser hinein, so sprüht augenblicklich die Flüssigkeit unter massenhafter Dampfvolkenbildung aus der Probierröhre heraus und zugleich schlägt eine fahle, rötlichgelbe, hohe Flamme aus der Röhre in den darüber schwebenden Dampf und findet auch in dieser Stellen mit brennbaren Gasen, so dass die Flamme in kurzen Intervallen einige Sekunden lang andauert. Ist die Probierröhre im Regierkelche etwas nach vorn geneigt, so ist dieses schöne Experiment ganz ungefährlich auszuführen.

Interessant ist dabei, dass unter diesen Umständen die Reaktion $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ nicht blofs $3\text{HBr} + \text{H}_3\text{PO}_3$ gibt, sondern dass auch H_3PO_4 und wahrscheinlich auch HPO_3 in der zurückgebliebenen wässrigen Lösung nachzuweisen ist.¹ Ich fand wechselnde Mengen

¹ Um in dieser wässrigen Lösung die phosphorige Säure getrennt von der Phosphorsäure zu bestimmen, säuert man dieselbe, im Dunkeln operierend, mit Salzsäure an, gibt einen grossen Überschuss von Quecksilberdichloridlösung dazu und erwärmt auf dem Wasserbade unter Umrühren und häufigen Unterbrechungen 1—2 Tage lang auf 80°, filtriert den ausgeschiedenen Kalomelniederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit salzsäurehaltigem kaltem Wasser und wägt. Nach der Gleichung:

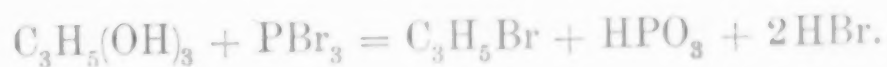


1 ergeben sich für je 943 Gewichtsteile Kalomel 109 g Tl. P_2O_3 , dessen Phosphorgehalt kleiner ist als der gesamte Phosphorgehalt des angewandten Phosphortribromids. — Wenn sich aus dem Filtrat kein Kalomel mehr ausgeschieden hat, entfernt man aus demselben durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber, filtriert, dampft zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs und zur Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure ein, verdünnt, fügt Ammoniak im Überschuss und Magnesiamixtur hinzu und bestimmt im Magnesiumpyrophosphat die Phosphorsäure. Die beiden Phosphorgehalte stimmen nun mit dem Phosphorgehalt des angewandten Phosphortribromids, nur ist der Letztere bedeutend gröfser als der vorher aus dem Phosphortrioxyd berechnete. Daraus ergibt sich die Quantität der bei dieser stürmischen Reaktion gebildeten Phosphorsäure.

Phosphorsäure, mitunter waren bis zu 40% des Tribromidphosphors zu o-Phosphorsäure oxydiert.

13. Ebenso stürmisch aber ohne Flammenbildung verläuft die Einwirkung von absolutem Alkohol auf Phosphortribromid, wobei sich wahrscheinlich auch Spuren von Äthylestern oder Äthylphosphinen bilden, wie aus dem Geruch zu urteilen ist. Übrigens zerreißt bei dieser überaus heftigen und von Wärmeentwicklung begleiteten Reaktion das Molekül des Tribromids, wie auch das des einwirkenden Körpers, besonders wenn dieselben organische Hydroxylverbindungen sind, nach vielen Richtungen und die typische Gleichung $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$ kann nicht immer als Vorbild dienen. Ich muß mir schon eine zweite Mitteilung über die Reaktionen mit Phosphortribromid vorbehalten, denn dieselben bieten manches überraschende Interesse.

So gibt Phenol, mit Phosphortribromid destilliert, nachweisbare Mengen von Brombenzol; wasserhaltiges Glyzerin unter stürmischer Reaktion starke Spuren von durch den Geruch nachweisbarem Allylbromid. Unterwirft man ferner entwässertes Glyzerin einer Destillation mit Phosphortribromid, so erhält man, wie ich bei einem vorläufigen Versuche konstatieren konnte, bei dem ich aus 72 Gewichtsteilen Glyzerin mehr als 4 Gewichtsteile Allylbromid erhielt, stets auch bei 71° siedendes Allylbromid, während im Kolben auch Metaphosphorsäure sich gebildet hatte, also etwa nach der Gleichung:



14. Sehr interessant ist auch die stürmische Einwirkung von Kupfernitrat in Lösung oder in fester Form. Es bildet sich hierbei (nach dem Verdünnen) weißes Kupferbromür, Cu_2Br_2 , während Bromdämpfe und NO_2 entweichen und sich transitorische Violett-färbungen aller Nüancen in der Flüssigkeit und an den Rohrwänden zeigen.

15. Ein erbsengroßes Stück Natriummetall schwimmt auf 2—3 ccm PBr_3 (im Reagierrohre) ohne auch nur seinen Metallglanz zu verlieren. Ebenso beim Erhitzen; spritzt man aber etwas heißes oder kaltes Wasser hinzu, so erfolgt die Einwirkung unter Erglügen des Natriums mit pistolenschußartigem Knall und das Rohr wird zu feinen Splittern zertrümmert. Natriumamalgam gibt beim Erhitzen und Wasserzusatz nur gelbgrün brennendes Wasserstoffgas.

16. Ebenso verhält sich auch metallisches Magnesium, nur viel weniger heftig und ohne Explosion. Als ich meinen schwarzgrauen Magnesiumanflug¹, welcher viel reaktionsfähiger als das Metall ist, statt des Metalls anwandte, war die Einwirkung nach Erwärmen und Wasserzusatz viel heftiger, jedoch ohne Flamme, und es entwickelte sich reichlich Wasserstoffgas.

¹ Siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2076.

Athen, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1904.

Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens.

Von

A. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN.

Im Laufe einer Untersuchung über das Selen, welche demnächst ausführlich publiziert werden wird, stellte sich die Notwendigkeit heraus, eine vergleichende Untersuchung über die Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Selens auszuführen, über deren Resultate wir, soweit sie die Verwendung von Reduktionsmitteln anbetrifft, hier berichten wollen.

Soll das Selen quantitativ bestimmt werden, so fragt es sich zunächst in welcher Form oder Verbindungsstufe es vorliegt; am häufigsten wird man es wohl mit dem Selen selbst, dem Selencyanid, einem Selenid, Selenit oder schliesslich mit einem Seleniat zu tun haben. Die sonstigen, seltener vorkommenden Verbindungen dieses Elementes, z. B. diejenigen mit den Halogenen können leicht so zerlegt werden, dass die erhaltenen Produkte unter die oben angeführten Verbindungen fallen, da die Halogenverbindungen z. B. durch Wasser leicht zu seleniger Säure — und zwar mit oder ohne Abscheidung von freiem Selen — zersetzt werden können.

Doch wird die Zahl der als häufiger genannten Selenanalysen noch bedeutend vermindert, da kaum eine der angeführten Verbindungen in der angegebenen Form selbst bestimmt werden kann.

So wird das elementare Selen, wie man es etwa aus dem Bleikammerschlamm als Reduktionsprodukt gewinnt, mit Hilfe von Salpetersäure zu seleniger Säure oxydiert und auf diese Weise in Lösung gebracht, oder noch besser durch Schmelzen mit einem Überschusse von Cyankalium in einer Wasserstoffatmosphäre oder

schon durch Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium in das farblose Selencyankalium übergeführt.

Die Selencyanide ihrerseits werden durch Salzsäure langsam aber vollständig unter Abscheidung von elementarem Selen zersetzt, während die Selenide durch Salpetersäure zu den Salzen der selenigen Säure oxydiert werden; die Seleniate andererseits verwandelt man durch energisches Kochen mit Salzsäure in Selenite.¹

Sieht man also von den Cyanverbindungen ab, so kann man leicht als Ausgangsprodukt für jede Selenbestimmung die selenige Säure entweder in freiem Zustande, oder in Form ihrer Salze erhalten und aus ihr gewinnt man die beste Wägungsform, das elementare Selen, durch Reduktionsmittel in seiner in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, kristallinischen, grauschwarzen Modifikation, in welche die stets zuerst ausfallende amorphe und in Schwefelkohlenstoff lösliche, scharlachrote Modifikation durch anhaltendes Erwärmen auf 90 bis 100° übergeht.

Die größte Zahl der Bestimmungsmethoden beruht daher auf der Verwendung von Reduktionsmitteln, von denen bisher vorgeschlagen worden sind: Schweflige Säure² und deren Alkalisalze, Jodwasserstoffsäure,³ Hydrazinsulfat,⁴ Hydroxylaminchlorhydrat⁵ und unterphosphorige Säure.⁶

Als altbewährtes, wenn auch etwas langsam wirkendes Mittel

¹ Die naheliegende Methode, das Selen in Gestalt des Baryumseleniats zur Wägung zu bringen, liefs man auf Vorschlag von ROSE wieder fallen, da sie nicht zu den schönen Resultaten führte, welche die Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat zu einer der elegantesten und besten quantitativen Bestimmungsmethoden stempeln; das Baryumseleniat hat nämlich noch in weit höherem Grade als das Baryumsulfat die unangenehme Eigenschaft, andere Salze mit nieder zu reißen, und es ist außerdem — besonders in verdünnten Säuren — weit löslicher, als dieses.

Die schwerlöslichen Seleniate, wie das Bleisalz und das Baryumsalz, werden durch Kochen mit Salzsäure nicht leicht in die entsprechenden Selenite übergeführt, wenn man sie nicht vorher durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzt, also eine Reaktion ausführt, welche im Gegensatze zu dem Verhalten des Baryumsulfats sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gelingt.

² ROSE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 73.

³ PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* 12, 409.

⁴ P. JANNASCH UND MÜLLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 98, 2388.

⁵ P. JANNASCH UND MÜLLER, *l. c.*

⁶ A. GUTBIER UND E. ROHN, *Z. anorg. Chem.* 34, 448.

gilt immer noch mit Recht die schweflige Säure, die zur Reduktion aber durch einen Zusatz von Salzsäure¹ angeregt werden muß.

Dient die schweflige Säure nur dazu, das Selen auf die Wage bringen zu können, so beansprucht die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure größere Bedeutung, da sie sowohl zur gravimetrischen, als auch zur volumetrischen Bestimmung zu verwenden ist.

MUTHMANN und SCHÄFER² gebührt das Verdienst, zuerst auf diese Bestimmungsart hingewiesen zu haben; sie zersetzten selenige Säure mit Jodkalium in salzsaurer Lösung zu Selen und Jod, und bestimmten dann die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titration mittels Natriumthiosulfat. Nach den eigenen Angaben der genannten Forscher konnte aber ihre Methode nur geringen Ansprüchen auf Genauigkeit genügen, weil das Selen als gefärbter Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert blieb und weil hierdurch der Endpunkt der Titration nur schwierig und erst nach einiger Übung zu erkennen war.

GOOCH und REYNOLD³ suchten diese Schwierigkeit zu heben und erhielten nach einigen weniger günstig verlaufenen Versuchen die besten Resultate, wenn sie das freigewordene Jod durch Destillation aus der Lösung entfernten und es dann durch Titration im Destillate bestimmten; doch kamen sie unter Anwendung dieser Vorschrift nur zum Ziele, wenn sie nicht mehr als 0.2 g selenige Säure verwandten.

Die eben angeführte Methode machte später PEIRCE⁴ auch für die Gravimetrie nutzbar; er suchte das freigewordene Jod durch länger andauerndes Kochen zu entfernen und das gefällte Selen in seiner bekannten, kristallinischen Form zur Wägung zu bringen, erhielt aber nur bei Verwendung von geringen Substanzmengen genaue Resultate, während sonst noch Selen in Form eines weichen, nicht filtrierbaren Niederschlages zurückblieb, der wahrscheinlich aus Selen und eingeschlossenem Jod bestand. Diesen Jodrest entfernte er durch Lösen in einem Überschusse von Jodkalium und zwar am vollständigsten, wenn er in angemessener Verdünnung arbeitete.

VON P. JANNASCH und MÜLLER⁵ ist zur Reduktion von Selen-

¹ Ein Zusatz von Schwefelsäure ist weniger zu empfehlen.

² MUTHMANN und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1.

³ GOOCH und REYNOLD, *Z. anorg. Chem.* 10, 248.

⁴ PEIRCE, l. c.

⁵ P. JANNASCH und MÜLLER, l. c.

verbindungen sowohl das Hydrazinsulfat, als auch das Hydroxylaminchlorhydrat vorgeschlagen worden, während die Methode zur quantitativen Bestimmung des Selens mittels unterphosphoriger Säure von A. GUTBIER und E. ROHN¹ ausgearbeitet worden ist.

Wir haben nun die angeführten Reduktionsmittel auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Abscheidung des Selens geprüft und auch noch das Hydrazinhydrat und dessen Chlorhydrat mit in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, nachdem der eine von uns² bei der quantitativen Bestimmung des Tellurs gerade mit den beiden zuletzt genannten Reagenzien so ausgezeichnete Resultate erhalten hatte.

Als Analysenmaterial wählten wir Selendioxyd, welches wir uns folgendermaßen in reinem Zustande bereiteten:

100 g des käuflichen reinen Selens von C. A. F. KAHLBAUM wurden feinst pulverisiert und nach und nach in kleinen Portionen in Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 eingetragen; das Selen löst sich nach und nach ohne heftige Reaktion auf, so daß man das Reaktionsgemisch — am besten erst dann, wenn die gesamte Menge des Selens eingetragen ist — zur Erzielung einer glatten und vollständigen Lösung noch erhitzen muß.³

Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit kalt durch gehärtete Filter filtriert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade soweit als möglich zur Trockene verdampft; da es auf diese Weise nicht gelingt, ein vollkommen trockenes Produkt zu erhalten — die sich ausscheidenden fest zusammenhängenden Kristallmassen des Selendioxyds halten nämlich die Salpetersäure mit großer Hartnäckigkeit zurück — wurde die Platinschale samt Inhalt auf ein Tondreieck gestellt und mit einem Mikrobrenner, der langsam um den ganzen unteren Rand der Schale be-

¹ A. GUTBIER und E. ROHN, l. c.

² A. GUTBIER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2724; „Studien über das Tellur“, (Leipzig 1901), S. 65; *Z. anorg. Chem.* **29**, 22; *Lieb. Ann.* **320**, 52; *Z. anorg. Chem.* **31**, 331 und 340; **32**, 31. 51. 91. 96. 108. 260. 272.

³ Andere Forscher haben vorgeschlagen, das Selen in Königswasser zu lösen; indessen haben uns einige andere Versuche, die hier nicht mitgeteilt werden können, davon überzeugt, daß man bei Anwendung von Königswasser infolge der Flüchtigkeit des Selenchlorids erhebliche Verluste an Material bei dem Abdampfen der Lösung erleidet; wir haben aus diesem Grunde als Lösungs- und Oxydationsmittel ausschließlich Salpetersäure angewandt.

weg wurde, solange erhitzt, bis die Salpetersäure aus der während dieser Operation öfters zerdrückten und zerriebenen Masse vollständig entfernt war. Man erkennt den Punkt, an welchem dies erreicht ist, sehr genau, denn die Masse beginnt — vorausgesetzt natürlich, daß man die Operation vorsichtig geleitet hat — erst dann zu sublimieren, wenn die letzten Reste der Salpetersäure entfernt sind.

Sobald dies erreicht war, wurde das Selendioxyd in etwas mehr als der nötigen Menge heißen Wassers gelöst und zur Entfernung etwa vorhandener Selensäure — die Prüfung auf Schwefel im Ausgangsprodukte hatte ein negatives Resultat ergeben, so daß also eine Verunreinigung des Selendioxyds durch Schwefelsäure nicht hatte eintreten können — mit 40 ccm einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd zersetzt und dann nach dem Absetzen des Niederschlages von neuem durch gehärtete Filter filtriert.

Das klare Filtrat wurde in kleinen Portionen ebenfalls in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, worauf der Rückstand in der beschriebenen Weise bis zur eben beginnenden Sublimation erhitzt wurde; das fein zerriebene, nun vollkommen trockene Produkt wurde in Portionen von je 5—10 g in ein weites Verbrennungsrohr gebracht und in einem nicht zu lebhaften, auf die übliche Weise sorgfältig getrockneten Luftstrome sublimiert.

Dieser Sublimationsprozeß wurde noch dreimal wiederholt und schließlich wurde das rein weiße Selendioxyd in einem Exsikkator über Schwefelsäure bis zu seiner Verwendung aufbewahrt.

Mit diesem Produkte, welches sich nicht veränderte, sondern rein weiß blieb, haben wir die analytischen Untersuchungen ausgeführt, deren Beschreibung wir uns nun zuwenden wollen.

1. Reduktion mit Hydrazinhydrat.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen verfahren wir folgendermaßen:

In einer geräumigen Porzellanschale, welche mit einem Ausguß versehen und mittels eines Glasdeckels vollkommen bedeckt war, lösten wir eine genau abgewogene Menge von Selendioxyd in der nötigen Menge Wasser und fügten, nachdem die bedeckte Schale auf ein siedendes Wasserbad gestellt worden war, am Schalenaustritt 30 ccm einer 20 % igen Hydrazinhydratlösung mittels einer Pipette hinzu.

Die Reaktion tritt sofort ein, denn der Schaleninhalt nimmt unter Bildung des flüssigen Selenhydrosols¹ eine rote Farbe an. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem lebhaft siedenden Wasserbade zunächst solange erhitzt, bis sich das Selen unter Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit abgeschieden hatte; dann wurden nochmals 5 ccm des Reduktionsmittels zur Prüfung auf vollständige Ausfällung hinzugefügt. In den meisten Fällen genügt die Anwendung von 0.3—0.5 g Selendioxyd die oben angegebene Menge des Reduktionsmittels vollauf zur quantitativen Abscheidung des Selens.

Nachdem wir uns auf diese Weise von der Beendigung der Reduktion überzeugt hatten, stellten wir die Schale auf einen Asbestteller und erhitzen noch ca. 10 Minuten zum lebhaften Sieden.

Diese Vorsichtsmaßregel darf niemals unterlassen werden: Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Temperatur des siedenden Wasserbades wohl dazu genügt, eine vollständige Abscheidung des Selens hervorzurufen und eine Klärung der Flüssigkeit zu bewirken, daß sie aber nicht dazu ausreicht, das sich bei diesen Prozessen in einzelnen schwankenden Mengen immer bildende feste Hydrosol des Selens in das Gel, also in die wasserunlösliche Modifikation überzuführen.

Bei den ersten orientierenden Versuchen konnten wir bemerken, daß das Selen bei dem Auswaschen mit warmem Wasser zum Teil in Gestalt des flüssigen Hydrosols durchging, indem das Waschwasser schwach rot gefärbt ablief;² um diesen unangenehmen Erscheinungen wirksam entgegenzutreten, haben wir, wie beschrieben, das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit im Sieden erhalten und es in der Tat erreicht, daß bei dem Auswaschen des Niederschlages keine Verluste mehr auftraten.

Nach kurzem Erkalten wurde das Selen durch einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platintiegel nach NEUBAUER abfiltriert, ausgewaschen und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Filtrat und die Waschwässer wurden gereinigt und auf dem Wasserbade auf ein geringes Flüssigkeitsvolumen eingeeengt; dann wurde die Prüfung auf etwa noch vorhandenes Selen so ausgeführt, daß die Flüssigkeit mit einigen Tropfen der Hydrazinhydratlösung von neuem behandelt wurde.

¹ Vergl. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 32, 390 und A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 32, 106.

² Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 32, 51.

Bei den Analysen 1, 3 und 4 wurden noch geringe Mengen von Selen — 0.0020—0.0095 g — im Filtrate aufgefunden und in der beschriebenen Weise zur Wägung gebracht; die übrigen Filtrate erwiesen sich als selenfrei.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
1	0.4030	0.2869	71.18	71.19
2	0.6624	0.4726	71.34	
3	1.4530	1.0381	71.44	
4	0.2992	0.2130	71.25	
5	0.3972	0.2832	71.30	
6	0.1503	0.1067	71.00	
7	0.9270	0.6614	71.35	
8	0.3584	0.2562	71.49	

2. Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat.

Nach den mit Hilfe des Hydrazinhydrats erhaltenen Resultaten konnte kaum noch ein Zweifel darüber herrschen, daß sich auch das Chlorhydrat der Base zur quantitativen Bestimmung des Selens eignen würde; in der Tat zeigten denn auch die Analysen, welche wir in genau derselben Weise ausführten, wie bei der Anwendung von Hydrazinhydrat — wir benutzten eine 20%ige Lösung des Hydrazinchlorhydrats in Wasser — daß auch dieses Reduktionsmittel zur quantitativen Bestimmung des Selens gute Dienste leistet.

Wir erhielten folgende Werte:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
9	0.4037	0.2861	70.88	71.19
10	0.2880	0.2045	71.00	
11	0.3428	0.2448	71.42	
12	0.1972	0.1404	71.22	

3. Reduktion mit Hydrazinsulfat.

Die Analysen wurden in folgender Art und Weise ausgeführt:

Die genau abgewogene Menge des reinen Selendioxyds wurde wiederum in eine, mit einem Ausguß versehene Porzellanschale gebracht, welche durch eine große Glasplatte vollständig bedeckt

werden konnte; das Analysenmaterial wurde in 10—30 ccm Wasser und 3—5 ccm 10 % iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und hierauf mit der zehnfachen Menge von kristallisiertem Hydrazinsulfat versetzt.

Unter solchen Bedingungen beginnt die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur, denn die Flüssigkeit nimmt nach und nach — wiederum, wie in allen diesen Fällen, unter Bildung von kolloidalem Selen — eine rote Farbe an; man erhitzt nun auch erst wieder auf dem Wasserbade und dann zur Vollendung der Reaktion auf einem Asbestteller, bis die Rotfärbung der Flüssigkeit verschwunden ist und das Selen sich vollkommen abgeschieden hat; dann dekantiert man sehr oft mit kleinen Mengen von heißem Wasser bis eine Reaktion von Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann, bringt das Selen auf den NEUBAUER-Tiegel und trocknet es dann in der beschriebenen Weise.

Das Filtrat war, ausgenommen Analyse Nr. 13, vollkommen frei von Selen.

Wir erhielten unter Anwendung von Hydrazinsulfat folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
13	0.2915	0.2079	71.31	71.19
14	0.9059	0.6452	71.22	
15	0.3553	0.2532	71.26	

4. Reduktion mit schwefliger Säure, und deren Natrium- und Ammoniumsalze.

Eine genau abgewogene Menge reinen Selendioxyds wurde in einem geräumigen ERLÉNMEYER-Kolben durch Zugabe von warmem Wasser zur Lösung gebracht; die Flüssigkeit wurde dann mit 10 % iger Salzsäure im Überschufs und mit einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch auf einem Asbestteller zunächst gelinde erwärmt und schliesslich unter erneuter Zugabe des Reduktionsmittels — die Flüssigkeit muß immer schwach nach Schwefeldioxyd riechen! — lebhaft gekocht, bis das Hydrosol zerstört worden war und der gebildete Niederschlag sich unter Klärung der Flüssigkeit zu Boden gesetzt hatte. Nachdem dieser Punkt erreicht worden war, wurden

nochmals 5 ccm der 10 % igen Salzsäure und 10 ccm des Reduktionsmittels zugesetzt, damit so die Probe auf quantitative Fällung ausgeführt werden konnte.

War vollständige Fällung eingetreten, so liefs man kurz erkalten und filtrierte das abgeschiedene Selen unter Dekantation mit warmem Wasser in der üblichen Weise ab, um es dann mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen.

Filtrat und Waschwasser wurden gereinigt und unter Zugabe von schwefliger Säure auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale auf ein geringes Volumen eingedampft; die restierende Flüssigkeit wurde hierauf wiederum mit Salzsäure und schwefliger Säure versetzt und zum Sieden erhitzt; ein Niederschlag von Selen wurde indessen nur bei Analyse Nr. 18 aufgefunden.

Die Analysen selbst lieferten uns folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
16	0.2142	0.1525	71.19	71.19
17	0.5200	0.3700	71.15	
18	0.9967	0.7107	71.31	

Im Anschlusse an diese Versuche wurden noch zwei Analysen ausgeführt und zwar je eine mit Natriumbisulfit — Nr. 19 — und mit Ammoniumsulfit — Nr. 20.

Beide Reagentien wurden in ca. 10 % iger Lösung angewandt, und wir führten die Analysen in der soeben beschriebenen Art und Weise aus.

Die Fällungen erwiesen sich schon nach der ersten ausgiebigen Behandlung als quantitativ.

Wir erhielten folgende Zahlen:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
19	0.2003	0.1432	71.50	71.19
20	0.2198	0.1576	71.69	

5. Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat.

Zur Ausführung dieser Bestimmungsreihe verfahren wir, gestützt auf Erfahrungen, welche wir schon früher gesammelt hatten, folgendermaßen:

Die genau abgewogene Menge Selendioxyd wurde in einem ERLÉNMEYER-Kolben in 5—10 ccm warmen Wassers gelöst und hierauf mit der zehnfachen Menge festen salzsauren Hydroxylamins versetzt; der Kolben wurde nun wie üblich mit einem kleinen Glas-trichter versehen, durch welchen 25 ccm einer 10 % igen Salzsäure hinzugegeben wurden.

Jetzt wurde das Reaktionsgemisch auf einen Asbestteller zunächst wieder langsam angewärmt und, nachdem das Hydroxylaminchlorhydrat vollständig in Lösung gegangen war, solange zum Sieden erhitzt, bis das Selen sich als schwarzer Niederschlag zu Boden gesetzt hatte; dann ließ man kurze Zeit erkalten, gab noch 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in der geringsten Menge heißen Wassers gelöst hinzu und erhitzte abermals zum Sieden.

Färbte sich, was des öfteren vorkam, die Flüssigkeit nach erneuter Zugabe des Reduktionsmittels noch rot, so gab man nochmals die gleiche Menge — 2 g — von salzsaurem Hydroxylamin hinzu und kochte wieder bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

Schließlich wurde der Niederschlag in der üblichen, oben beschriebenen Weise filtriert und ausgewaschen, während das Filtrat mit den Waschwässern eingengt und auf quantitative Fällung geprüft wurde.

Bei Analyse Nr. 24 fanden sich im Filtrate noch 0.3927 g Selen vor, während die Mengen des im Filtrate aufgefundenen Selen bei den übrigen Analysen, bei welchen die oben angegebenen Konzentrationen genau innegehalten wurden, zwischen 0.0025 und 0.0070 g schwankten.

Wir erhielten bei diesen Bestimmungen folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
21	0.4702	0.3357	71.39	71.19
22	0.4160	0.2962	71.21	
23	0.3001	0.2137	71.20	
24	1.1378	0.8113	71.30	

6. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Verschiedene abgewogene Mengen von Selendioxyd wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; dann wurde durch Zusatz von Jodkaliumlösung das Selen als roter Niederschlag gefällt und durch Erhitzen in die schwarze Modifikation übergeführt.

Das ausgeschiedene Jod wurde nach der Vorschrift von PEIRCE¹ in verdünnter überschüssiger Jodkaliumlösung gelöst,² worauf das Jodkalium durch heisses Wasser aus dem Selenniederschlag entfernt wurde; schliesslich wurde der Niederschlag auf dem NEUBAUER-Tiegel gesammelt und bis zur neutralen Reaktion mit warmem Wasser ausgewaschen.

Wir erhielten bei dieser Bestimmungsreihe folgende Zahlen:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
25	0.2256	0.1616	71.63	71.19
26	0.2723	0.1953	71.72	
27	0.3737	0.2664	71.29	

7. Reduktion mit unterphosphoriger Säure.

A. GUTBIER und E. ROHN³ haben gefunden, dass eine quantitative Abscheidung von Selen mit Hilfe von unterphosphoriger Säure nur aus alkalischer Flüssigkeit erfolgt, und dass in saurer Lösung die Hauptmenge des Selen unter Bildung von Selenwasserstoff verloren geht.

Wir verfahren daher genau nach der in der zitierten Abhandlung gegebenen Vorschrift, indem wir die abgewogene Menge Selen-dioxyd in einem ERLÉNMEYER-Kölbchen mit warmem Wasser in Lösung brachten und die Flüssigkeit durch Zugabe von frisch bereiteter, reiner Kalilauge alkalisch machten; das Reduktionsmittel, welches in 5 % iger Lösung zugegeben wurde, liessen wir wiederum mit Hilfe eines kleinen Trichters zur Selendioxydlösung fliesen und wir regelten das Verhältnis zwischen unterphosphoriger Säure und Kalilauge so, dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte.

Die Prüfung auf quantitative Ausfällung und die Untersuchung des Filtrats wurden in der beschriebenen Weise ausgeführt; bei allen drei Analysen wurde im eingeeengten Filtrate noch Selen gefunden, dessen Mengen zwischen 0.0010 und 0.0038 g schwankten.

Wir erhielten unter Anwendung dieser Methode folgende Zahlenwerte:

¹ PEIRCE, l. c.

² In jedem Falle wurden 7 g Jodkalium angewandt und das Flüssigkeitsvolumen betrug bei: Analyse Nr. 25: 400 ccm.

Analyse Nr. 26: 450 ccm.

Analyse Nr. 27: 500 ccm.

³ A. GUTBIER und E. ROHN, l. c.

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
28 ¹	0.3050	0.2183	71.60	71.19
29	0.2809	0.1996	71.06	
30	0.6077	0.4332	71.28	

Auf Grund der Erfahrungen, die wir im Laufe dieser vergleichenden Untersuchung haben erneut sammeln können, möchten wir uns über die Brauchbarkeit der einzelnen Reduktionsmittel folgendermaßen äußern:

Die Verwendung von Hydrazinhydrat ist sehr zu empfehlen, da die mit Hilfe dieses Reduktionsmittels ausgeführten Analysen sich auf die einfachste Art und Weise ausführen lassen; nur ist man gezwungen in stark konzentrierten Lösungen zu arbeiten, da sonst infolge der Abwesenheit von Elektrolyten alle Bedingungen für eine leichte und ausgiebige Bildung des kolloidalen Selens gegeben sind; in einem solchen Falle wird alsdann die quantitative Abscheidung des Selens erheblich verzögert werden oder gar erst bei starkem Einkochen der Flüssigkeit eintreten.

Bei der Anwendung von Hydrazinchlorhydrat wird der letztgenannte Fall — die Bildung von kolloidalem Selen — viel weniger oft eintreten können, da hier durch die freiwerdende Salzsäure für eine genügend große Menge von Elektrolyten gesorgt ist, indessen wird es sich empfehlen auch bei Anwendung dieses Reduktionsmittels — wie ja überhaupt bei der Ausführung aller derartigen Analysen — in angemessener Konzentration zu arbeiten, als welche die oben angeführten Mengenverhältnisse während dieser Untersuchung für äußerst günstig gefunden worden sind.¹

Was die Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Alkalisalze betrifft, so ist zu erwähnen, daß man bei genauer Einhaltung der Vorschrift recht genaue Resultate erhält; doch hat diese Methode den einen Nachteil, daß man in ziemlich stark salzsaurer Lösung arbeiten muß, um das bei Zugabe der Reduktionsmittel immer gebildete und recht beständige flüssige Hydrosol des Selens quan-

¹ Wir möchten nicht versäumen, hinzuzufügen, daß man bei allen derartigen Fällungsanalysen den Rand der Schale vor Hinzugabe der zweiten Portion des Reduktionsmittels mit einigen Tropfen warmen Wassers quantitativ abspritzen muß, um etwaige Mengen der Substanz, die sich mit der Flüssigkeit heraufgezogen haben, mit in Reaktion zu bringen. — Vergl. A. GUTBIER, *Lieb. Ann.* 320, 52.

titativ zu zerstören; außerdem läuft man, namentlich bei der Verwendung einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd leicht Gefahr, sehr große Flüssigkeitsmengen zu erhalten, die man bei Analysen dieser Art doch gern vermeidet. Die Anwendung der Alkalisulfite ist weniger zu empfehlen, da das abgeschiedene Selen ziemlich hartnäckig Alkalisalze zurückhält und von diesen auch durch kochendes Wasser nur schwierig zu befreien ist: Wir führen daher die bedeutend zu hohen Resultate der Analysen Nr. 19 und 20 auch nur auf diesen Umstand zurück.

Betreffs des Hydroxylaminchlorhydrats haben wir zu erwähnen, daß die erhaltenen Resultate zwar recht genau sind, daß aber ein ziemlich lang andauerndes Kochen — P. JANNASCH und MÜLLER¹ selbst schreiben einstündiges Erhitzen vor — notwendig ist, ehe man überhaupt eine quantitative Abscheidung des Selen erwarten kann. Von ganz besonders großer Wichtigkeit für das Gelingen einer Analyse nach dieser Methode sind aber die Konzentrationsverhältnisse, unter denen wir mit unseren oben gemachten Angaben das Richtige getroffen zu haben glauben, denn das von uns angewandte geringe Volumen hat auch bei anderen Analysen, welche nach der vorliegenden Methode ausgeführt worden sind, zu recht annehmbaren Resultaten geführt. Im allgemeinen jedoch bietet diese Methode gegenüber der Verwendung von schwefliger Säure keinerlei Vorteile.

Die von PEIRCE² ausgearbeitete Methode, nach welcher das Selen mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure gefällt wird, erscheint uns nicht empfehlenswert, da man einerseits nur in großer Verdünnung annähernd genügende Resultate erhält und da andererseits das Jodkalium, wie jedes andere Alkalisalz, von dem Selen äußerst hartnäckig zurückgehalten wird.

Wir können die Ansicht von P. JANNASCH und MÜLLER,³ daß das Hydrazinsulfat bedeutend energischer reduzierend auf das Selendioxyd einwirkt als das Hydroxylaminchlorhydrat nur bestätigen; nach unseren Untersuchungen ist dieses Reduktionsmittel für die quantitative Bestimmung des Selen ganz besonders zu empfehlen, zumal frischgefälltes Selen gegen heiße verdünnte Schwefelsäure vollkommen unempfindlich ist.

¹ P. JANNASCH und MÜLLER, l. c.

² PEIRCE, l. c.

³ l. c.

Im Gegensatze zu allen anderen Reduktionsmitteln findet bei der Verwendung von unterphosphoriger Säure die Reduktion im Anfange nur sehr langsam statt, in diesem Falle ist länger andauerndes Erhitzen als sonst notwendig, bis die Reduktion mit der Bildung von kolloidalem Selen beginnt; ist letztere aber einmal erfolgt, so ist die Reaktion in kurzer Zeit vollendet. Die merkwürdige Tatsache, daß bei den drei angeführten Analysen im Filtrate jedesmal noch wägbare Mengen von Selen aufgefunden wurden, schreiben wir nur dem Umstande zu, daß man infolge des Alkalizusatzes in ziemlich großer Verdünnung arbeiten muß.

Die vorliegende Untersuchung hat uns also gezeigt, daß man unter gewissen Umständen mit allen angeführten Reduktionsmitteln recht brauchbare Resultate bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Selens erhält.

Unser Urteil über die Brauchbarkeit der einzelnen Reduktionsmittel können wir daher auf Grund unserer Untersuchung so zusammenfassen, daß — natürlich eine unerläßliche Sorgfalt und Übung in derartigen Bestimmungen vorausgesetzt! — das Hydrazinhydrat, sowie dessen Sulfat und Chlorhydrat die besten Resultate neben der schwefligen Säure zeitigen; weniger empfehlenswert erscheint uns die Verwendung von Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure und schließlich sind unserer Meinung nach zu vermeiden die Alkalisalze der schwefligen Säure und das salzsaure Salz des Hydroxylamins.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1904.

Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen.

Von

A. C. CHRISTOMANOS.

Bei meinen Versuchen über den Phosphor habe ich Gründe zu glauben, daß ich einer neuen allotropischen Modifikation schneeweissen, amorphen Phosphors auf die Spur gekommen bin. Ich ging dabei von den Lösungen des Phosphors in Äther und in Benzol aus und mußte selbstverständlich den Sättigungsgrad dieser Lösungen bei verschiedenen Temperaturen genau kennen.

Über diese Modifikation, sowie über die Löslichkeit des Phosphors in diesen beiden Lösungsmitteln, behalte ich mir vor in zwei demnächst zu veröffentlichenden Artikeln ausführlich zu berichten.

Um nun die Löslichkeit genau kontrollieren zu können, konnte ich mich nicht darauf beschränken, den gelösten Phosphor nach genügender Einwirkung einer gewissen Menge des Lösungsmittels durch Bestimmung des ungelöst zurückgebliebenen Phosphorrestes zu ermitteln, sondern ich mußte auch den in dem gesättigten Lösungsmittel enthaltenen Phosphor quantitativ bestimmen.

Zu diesem Behufe prüfte ich die bisher bekannten Methoden durch und gelangte schliesslich zu einem Verfahren, welches selbst bei einer ansehnlichen Anzahl von auszuführenden Bestimmungen rasch und sicher zum Ziele führt. Dieses Verfahren nun will ich hier vor der Mitteilung der oben erwähnten Arbeiten kurz anführen.

Um den Phosphor in öligen Phosphorlösungen zu bestimmen, überschichtet W. STRAUB¹ eine 5⁰/₀ige wässrige Kupfersulfatlösung mit dem betreffenden Phosphoröl und schüttelt bis zur Bildung einer

¹ WALTER STRAUB, *Chem. Centrbl.* 1903 II, 317, aus der Münchner mediz. Wochenschrift 50, S. 1145.

braunschwarzen Emulsion, deren vollständige Bildung wegen der Umhüllung durch das Öl oft geraume Zeit beansprucht. Der schwarze so erhaltene Niederschlag besteht aus Kupferphosphür und soll hier als intermediärer Sauerstoffüberträger für den Phosphor des Öls wirken, weshalb denn auch Phosphorsäure in der wässrigen Lösung nachzuweisen ist. In einer zweiten Abhandlung erörtert Herr STRAUB¹ die stattfindende Reaktion, erwähnt, daß bei derselben eine Reduktion des Kupfersalzes bis zu metallischem Kupfer eintritt und kommt wieder zu dem Schlusse, daß das Kupferphosphür als intermediärer Sauerstoffüberträger tätig sei. Er betrachtet das Kupferphosphür als Cu_3P_2 oder auch als Cu_5P_2 und nimmt an, daß bei dieser Reaktion auch der Luftsauerstoff eine oxydierende Rolle spiele. Aus einem dritten Referat² endlich ist zu entnehmen, daß nach stundenlangem Schütteln des Phosphoröls mit einer Lösung von Kupfersulfat das schwarzbraune Kupferphosphür gänzlich verschwindet und in der wässrigen Lösung sich nur Kupferphosphat befindet, dessen Phosphorgehalt nach den gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäurebestimmung leicht zu finden ist.

Bei der großen Zähigkeit, mit welcher die fetten Öle Spuren von Phosphor zurückhalten, ist bei diesem Verfahren zwar kein Phosphorverlust zu befürchten, aber das zeitraubende Schütteln und die Umständlichkeiten bis zur Endreaktion lassen noch viel zu wünschen übrig, obwohl diese Methode recht genaue Resultate liefert. Zur Bestimmung des Phosphors in Äther- oder Benzollösung dagegen ist sie wegen der Flüchtigkeit des Phosphors mit den Dämpfen der Lösungsmittel nicht anwendbar, indem Verluste bis zu 20% vorkommen.

Außerdem verläuft die Reaktion nicht glatt bis zur Bildung von Phosphorsäure und das Farbenspiel des schwarzen Phosphürs bis zum Kupferrot des metallischen Kupfers ist den reduktiven Eigenschaften des Phosphors zuzuschreiben. Ferner ist selbst bei freiem Luftzutritt die Bildung von phosphoriger Säure, H_3PO_3 , unvermeidlich, wie auch selbst bei Anwendung einer Kohlensäureatmosphäre in der wässrigen Lösung immer auch Phosphorsäure weitaus vorherrschend gefunden wird.

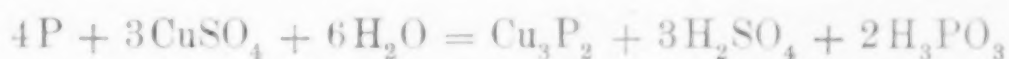
Schon BÖTTGER³ fand (1856), daß beim Kochen von Phosphor mit stets neuen Mengen Kupfersulfats, außer Cu_3P_2 immer auch

¹ *Chem. Centrbl.* 1903 II, 332 aus der *Z. anorg. Chem.* 36, 460.

² *Chem. Centrbl.* 1903 II, 690 aus dem *Arch. d. Pharmacie* 241, 335.

³ Siehe DAMMER, *Anorgan. Chemie* II 2, S. 718.

Phosphorsäure ($\text{Cu}_3\cdot 2\text{PO}_4$) entstehe und KULISCH¹ erwähnt (1885), daß das Kupferphosphür immer auch metallisches Kupfer und Phosphorsäure enthalte und daß beim Oxydieren mit Wasser und Jod sich Kupferjodür, Jodwasserstoff und Phosphorsäure bilden. Bei der Mannigfaltigkeit der Reaktionen ist die Bildung von phosphoriger Säure gewiß nicht ausgeschlossen; im Gegenteil mußte die ausschließliche Bildung von Phosphorsäure bei der Reduktionstendenz des Kupfers und des Phosphors sogar befremden. Die diesbezügliche Reaktion dürfte nach der Gleichung



verlaufen. Der Phosphorbestimmung tut übrigens die phosphorige Säure keinen Abbruch, da sie ebenfalls mit Magnesiamischung gefällt wird und da sie durch Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt wird.

Über die Phosphorbestimmung von Ölen und Lösungen hat in gewissem Sinne ferner E. RUPP² gearbeitet. Die Jodometrie des Phosphors ist jedoch sehr umständlich und erfordert viel Zeit, sonst aber beim gelben Phosphor befriedigend und empfehlenswert. Hat man nach STRAUB den Phosphor als Kupferphosphür abgeschieden, so ist nach Zusatz von überschüssiger Jodkaliumjodlösung und saurem Natriumkarbonat mit oder ohne Schwefelkohlenstoff die Oxydation des Phosphors nach ganz kurzer Zeit beendet, während man ohne die Intervention der Phosphorkupferverbindung dazu Stunden und Tage braucht.

Endlich hat J. KATZ³ das Verfahren von STRAUB modifiziert, indem er der Oxydation durch Anwendung von Wasserstoffdioxid und von Kupfernitrat statt des Kupfersulfats nachhalf. Auf diese Weise und überdies durch Zuhilfenahme des Schüttelapparats kann man die tagelange Wartezeit des STRAUBSchen und des RUPPSchen Verfahrens auf wenige Stunden reduzieren. Die Phosphorbestimmung geschieht nach KATZ nicht volumetrisch, sondern durch Fällung mit Magnesiamischung.

Nach meiner untenfolgenden Methode fällt auch dieser Zeitverlust weg und die Resultate sind überdies fast absolut genau.

¹ Inaug.-Dissert., Berlin, DAMMER II 2, S. 718.

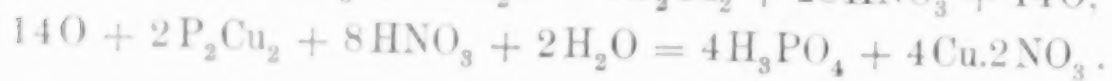
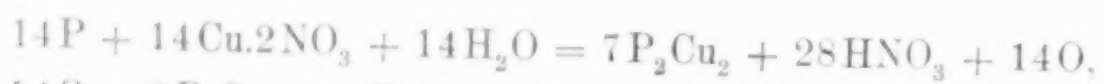
² *Arch. d. Pharm.* 241, 321. — *Chem. Centrbl.* 1903 II, 683 u. 1903 I, 419 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 3691.

³ Siehe 75. Naturforscherversammlung in Kassel 1903; *Chem. Centrbl.* 1904 I, 1030.

Ich nehme die Oxydation des Kupferphosphürs mit Brom und Salpetersäure vor und fälle die Phosphorsäure mit Magnesia-mischung.

Vorher möchte ich jedoch die Aufmerksamkeit auf den Verlauf der Reaktion zur Oxydation dieses Kupferphosphürs und auf dessen Bildung lenken, wobei ich nicht umhin kann, einige Bedenken über die von Herrn KATZ (l. c.) gegebene Interpretation zu äußern.

Nach derselben sollen sich diese Reaktionen im Sinne der folgenden Gleichungen bewerkstelligen:



Warum vor allen Dingen Herr KATZ die Formel des Kupferphosphürs P_2Cu_2 schreibt und nicht P_2Cu_3 , ist nicht einzusehen. Von den vielen bekannten Kupferphosphiden, von denen einige durch Einwirkung der beiden Elemente in hoher Temperatur dargestellt worden sind, werden die auf nassem Wege bereiteten Cu_3P_2 und Cu_6P_2 als die beständigsten betrachtet. Außerdem existieren noch die Phosphide Cu_4P_2 und Cu_2P_2 , von welchen das von CASORIA¹ durch Einleiten von Phosphordampf in Kupferchlorid oder Kupferacetat erhaltene Cu_4P_2 angefochten worden ist und H. ROSE² das Cu_2P_2 , das, nebenbei bemerkt, das höchste Phosphid des Kupfers wäre, nur durch Glühen von saurem phosphorsaurem Kupfer, CuHPO_4 , im Wasserstoffstrome als grauschwarze kristallinische Masse erhielt.

Kuprophosphid, Cu_6P_2 , erhielt H. ROSE³ durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Kuproverbindungen in der Hitze und Kupriphosphid, Cu_3P_2 , entsteht nach ROSE⁴ durch Einleiten desselben Gases in Kupfersulfatlösung und nach BÖTTGER⁵ durch Kochen von Phosphor in einer Lösung eines Kuprisalzes.

Bei den obigen Gleichungen kann also unmöglich von einem Kupferphosphür der Formel Cu_2P_2 die Rede sein und auch die Analyse des durch Einwirkung des Phosphors auf eine Lösung von Kupfersulfat oder Kupfernitrat erhaltenen schwarzen Niederschlages beweist das Irrtümliche der Annahme des Herrn KATZ, wie ich

¹ Berzelius Jahresber. 24, 144.

² Pogg. Ann. 24, 331.

³ Pogg. Ann. 6, 209; 24, 328.

⁴ Pogg. Ann. 14, 188.

⁵ Jahresber. d. Chem. 1857, 107.

weiter unten dartun werde. Demzufolge fällt auch die Interpretation der Reaktion durch die obigen Gleichungen als haltlos fort. Ich fand jedoch die KATZsche Modifikation des STRAUBSchen Verfahrens gerade bei meinen Versuchen so interessant und vielfach anwendungsfähig, daß ich mich gern der Mühe unterzog, die verschiedenen Reaktionen nachzuprüfen und durch Analysen zu kontrollieren. Bei der Beschreibung meines Verfahrens sollen diese Belegarbeiten mit angeführt werden.

Gießt man zu einer in einem Glaskolben befindlichen Lösung von gewöhnlichem Phosphor in Äther oder in Benzol eine nicht zu verdünnte Lösung von Kupferniträt in Wasser, so findet im ersten Momente keine Reaktion statt. Bald aber hat sich an der Kontaktzone der beiden Flüssigkeitsschichten eine rotbraune Färbung eingestellt, bei der konzentrierteren Benzollösung schon nach wenigen Sekunden, bei der weniger Phosphor enthaltenen Ätherlösung erst nach einigen Minuten, die sich allmählich verbreitert und nach einigem Schwenken die ganze Flüssigkeit einnimmt und rasch schwarz wird. Dieselbe wird durch einen zuerst ganz feinen, später flockenartig werdenden schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer hervorgebracht, welcher sich schließlich in feine, nadelförmige, kristallähnliche, rein schwarze und stark fettglänzende Flitter umwandelt, die sich nur sehr langsam zu Boden setzen, oder, wenn die Kupferlösung sehr konzentriert ist, sich an deren Oberfläche drängen. Zugleich wird dadurch dem Äther oder dem aufschwimmenden Benzol der sämtliche Phosphor entzogen und die blaue Kupferlösung wird entfärbt. Die Reaktion kann als beendet betrachtet werden, sobald nach einem neuen Zusatz von Kupferlösung die Flüssigkeit blau bleibt. Je nach der Konzentration der Phosphorlösung oder der Kupferlösung, je nach der Menge der beiden Lösungen, sowie der Temperatur und der Dauer der Einwirkung beobachtete ich dabei, daß der Verlauf der Reaktion, sowie die sich bildenden Produkte, variieren und ich gelangte so zu dem Schlusse, daß gleichzeitig und parallel sich verschiedene Reaktionen abwickeln. Weder der schwarze Niederschlag hat immer dieselbe Zusammensetzung des Kupferphosphids, noch in der Flüssigkeit ist immer dieselbe Quantität von Kupfer oder von Phosphor im Zustande von phosphoriger oder Phosphorsäure nachzuweisen.

Filtriert man den schwarzen Niederschlag sofort, ohne vorerst den Äther oder das Benzol durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu verjagen, so erhält man ein Phosphid, Cu_5P_2 , von ziemlich kon-

stanter Zusammensetzung, wenn die wässerige Flüssigkeit farblos, also Kupfernitrat nicht im Überschuss vorhanden ist. Ist aber die wässerige Flüssigkeit noch blau, so variiert die Zusammensetzung des Niederschlages und auch dessen Menge ist stets geringer. Erhitzt man aber zur Vertreibung des Äthers oder des Benzols und setzt man hierauf die Erwärmung auf dem Wasserbade noch etwa eine halbe Stunde lang fort, so löst sich der Niederschlag bei Anwendung von Ätherlösung vollständig auf und verringert sich bei Benzollösung zusehends, wobei er immer mehr rot und endlich ganz kupferrot wird. Diese Erscheinung tritt beim Äther selten und nur bei größeren Mengen auf. Dieser rote Niederschlag ist körniger und spezifisch schwerer, da er aus metallischem Kupfer besteht, rieselt beim Umschwenken des Kolbens zwischen dem schwarzen, nunmehr pulverigen Niederschlag hindurch und sammelt sich wellenförmig auf dem Boden des Gefäßes an. Endlich bleibt von dem schwarzen Niederschlage nur ein kleiner pulveriger Rest, der die blaue Flüssigkeit trübt.

Bei dieser Reaktion tritt nur eine ganz schwache Selbsterhitzung auf, etwa von 20 auf 38—40°. Es zeigt sich keine Spur von Gasentwicklung oder von gelbroten Dämpfen und auch der atmosphärische Sauerstoff nimmt keinen Anteil an der Reaktion, welche also als eine rein endochemische anzusehen ist. Sie läuft geradeso glatt ab, wenn man von Anfang an die Reaktion in einer Kohlensäureatmosphäre vornimmt und ununterbrochen einen lebhaften Strom dieses Gases durch den Kolben und die Flüssigkeit leitet.

Durch längeres Erhitzen des schwarzen Kupferphosphidniederschlages mit der überschüssigen Kupfernitratlösung wird endlich nicht bloß dieser Niederschlag vollständig oder zum größten Teile gelöst, sondern auch der rote Kupferniederschlag; schliesslich hinterbleibt ein geringer, grauer, pulverförmiger Niederschlag, der beim Trocknen hell taubengrau wird, sich beim Glühen nicht entzündet, sondern erst schwärzt und dann homogen grün wird, in Salzsäure teilweise, in Königswasser ganz löslich ist, die Kupfer- und die Phosphorsäurereaktionen zeigt und aus basischem phosphorsaurem Kupfer besteht.

Es ist überhaupt bei der Mannigfaltigkeit der hier stattfindenden Reaktionen nicht leicht, den Vorgang durch ein einheitliches Schema darzustellen. Schon allein die Bildung des schwarzen Phosphorkupferniederschlages kann vielfach gedeutet werden, indem sich dabei nicht nur gleichzeitig Phosphorsäure und phosphorige Säure, sowie basisch phosphorsaure Kupfersalze bilden, die in die Lösung

übergehen, sondern mit dem schwarzen Niederschlag ebenfalls solche basische Salze mitfallen.

Wäre dieser Niederschlag reines Kupriphosphid, Cu_3P_2 , so müßte er bestehen aus

$$\begin{aligned}\text{Cu} &= 75.5\% \text{ und} \\ \text{P} &= 24.5\%\end{aligned}$$

ich fand aber nur sehr selten und bei Vermeidung eines Überschusses von Kupfernitratlösung, wenn dieselbe mit der Phosphorlösung gemischt wurde, die Zusammensetzung Cu_3P_2 . Ebenso selten erhält man beim Vermischen von Phosphorlösung mit überschüssiger siedender Kupfernitratlösung einen aus reinem Kuprophosphid, Cu_6P_2 , bestehenden Niederschlag. Immer enthält derselbe noch Sauerstoff und manchmal Wasser.

Schüttelt man die Mischung der Phosphorlösung mit der Kupfernitratlösung einige Augenblicke ohne zu Erwärmen, filtriert, wäscht und trocknet dann den schwarzen Niederschlag, der sich, wie erwähnt, in der Wärme auflösen würde, so hat man im Filtrat, wenn ein Überschufs von Phosphorlösung genommen wurde, kein Kupfer, aber phosphorige und Phosphorsäure. Wenn aber ein Überschufs von Kupfernitratlösung genommen wurde, so hat das Filtrat Kupfernitrat und Kupferphosphat, Phosphorsäure und keine oder nur Spuren von phosphoriger Säure. Der Niederschlag jedoch besteht je nach den obenerwähnten Umständen aus Cu_3P_2 und Cu_6P_2 und enthält Kupfer und Phosphor gewöhnlich im Verhältnis von 5:2, nebst Sauerstoff mit und ohne Wasser, was auch von einer partiellen Ausscheidung metallischen Kupfers herrühren kann. So fand ich folgende Zahlen in 100 Teilen Niederschlags:

Cu	64.36	59.591	79.409	52.1	59.11	58.27
P	12.92	11.62	14.2028	10.37	11.442	11.54
O od. $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	22.72	28.789	6.3882	37.53	29.448	30.19
empir. Formel	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{1.7}$	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{14}$	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$	$\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$

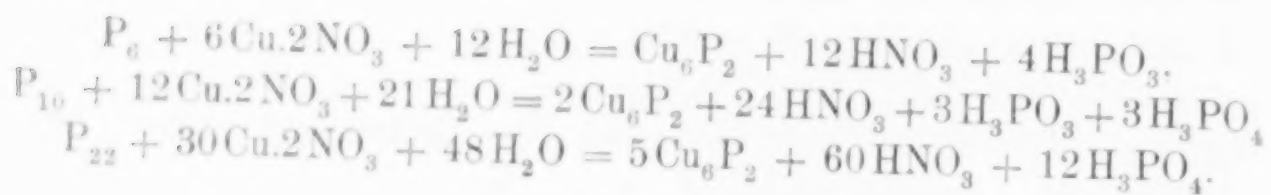
wo das Verhältnis des Kupfergehaltes zum Phosphorgehalte fast konstant wie 5:2 sich herausstellt.¹

Die folgenden Gleichungen sollen die bei der Entstehung des schwarzen Niederschlages eintretenden Reaktionen umfassen, wobei

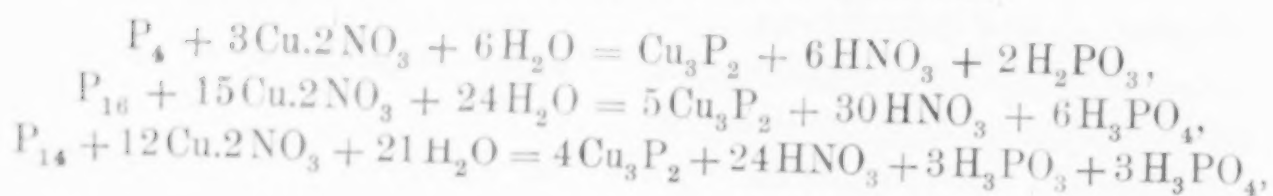
¹ Die Zusammensetzung $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$ ist nicht etwa als $\text{Cu}_3.2\text{PO}_4 + 2\text{CuO}$ aufzufassen, da der geglühte Niederschlag dieselbe Zusammensetzung hat und homogen, sattgrün, wie Schweinfurter Grün, ist.

ich demselben nicht die KATZsche Formel Cu_2P_2 zuerkenne, sondern die Formeln der bekannten Kupferphosphide Cu_3P_2 oder Cu_6P_2 annehme.

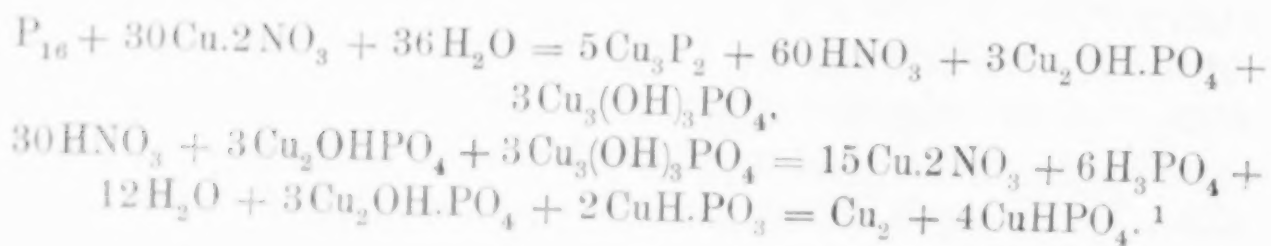
Die Bildung von Kuprophosphid, Cu_6P_2 , veranschaulichen die Gleichungen:



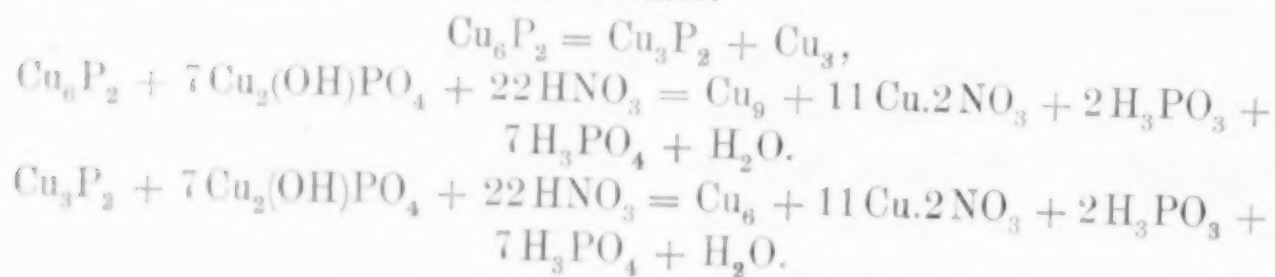
Die Bildung von Kupriphosphid, Cu_3P_2 , obwohl sehr selten in ganz reinem Zustande beobachtet, wird erklärlich:



wobei auch die gleichzeitige Entstehung der phosphorigen und der Phosphorsäure ersichtlich ist. Die Bildung von basischen Kupferphosphaten bei der Einwirkung von Phosphorlösungen auf Kupfernitrat, sowie deren Umwandlungen und eventuelle Kupfermetallabscheidung:



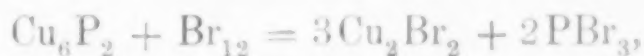
Die Umwandlungen endlich der Phosphide und deren Lösung wären zu erklären durch die Formel:



Um nun wieder auf den Gang des Verfahrens der Phosphorbestimmung von Phosphorlösungen zurückzukommen, wägt man die Phosphorlösung in Äther oder in Benzol vorsichtig in einem ge-

¹ Nach H. ROSE, *Pogg. Ann.* 12, 292, gibt eine Lösung von CuHPO_3 beim Erhitzen = $\text{Cu} + \text{CuHPO}_4$.

wogenen Glaskölbchen, schüttelt einige Minuten lang mit der 10⁰/₀igen Kupfernitratlösung, von welcher ein solcher Überschufs genommen wird, daß die Flüssigkeit des Gemisches nach dem Absitzen des schwarzen Niederschlages deutlich gebläut ist. Dazu und zum Verjagen des Äthers oder des Benzols der Phosphorlösung auf dem Wasserbade braucht man 15—20 Minuten. Hierauf bringt man mittels einer langstieligen Hahnpipette oder eines Tropftrichters in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit unter Umschwenken Brom in kleinen Quantitäten hinein, wodurch, meist unter heftigem Knistern, der schwarze Phosphorkupferniederschlag angegriffen, unter Bildung von Kupferbromür zum Teil weiß wird,



zum Teil sich infolge von Abscheidung metallischen Kupfers rötet,



und sich schließlic zu einer dunkelblaugrünen Flüssigkeit auflöst. Dieselbe enthält nun sämtliches Kupfer als Kupferbromid, CuBr_2 , sämtlichen Phosphor als phosphorige Säure und Phosphorsäure, ohne jeden Verlust, ferner die Salpetersäure des Kupfernitrats und überschüssiges Brom. — Nunmehr wird auf dem Sandbade durch überschüssige konzentrierte Salpetersäure das Brom vollständig bis zum Aufhören der gelbroten Dämpfe verjagt, wobei auch die aus dem entstandenen Phosphortribromid¹ resultierende phosphorige Säure gänzlich zu Phosphorsäure oxydiert wird, die dunkelblaue Flüssigkeit zur Vertreibung der meisten Salpetersäure stark eingengt, mit viel Wasser verdünnt und, falls es sich auch um die Bestimmung des Kupfers handelt, dieses durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und aus dem Filtrat in bekannter Weise Schwefel und Schwefelwasserstoff entfernt. In diesem Filtrat ist dann die Phosphorsäure nach Ammoniakzusatz mit Magnesiamischung zu bestimmen und als Phosphor zu berechnen.

Handelt es sich aber blofs um die Bestimmung des Phosphors der Phosphorlösung, so übersättigt man direkt die nach dem Verjagen des Broms resultierende Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur Auflösung des hellblauen Kupferhydroxydniederschlages, fällt die

¹ Vergl. auch: A. C. CHRISTOMANOS, Darstellung von Phosphortribromid, *Z. anorg. Chem.* **41**, 276.

Phosphorsäure sofort mit Chlormagnesium, Magnesiumsulfat oder Magnesiamischung, tut noch mehr Ammoniak hinzu, filtriert nach mehrstündigem Stehenlassen, wäscht mit viel verdünntem Ammoniak sorgfältig aus und berechnet aus dem Magnesiumpyrophosphat den Phosphor.

Nach diesem Verfahren ist jeder Verlust an Phosphor absolut ausgeschlossen und die Oxydation durch Brom und rauchende Salpetersäure eine vollständige, während die Anwendung von H_2O_2 umständlicher und die Oxydation des Kupferphosphids mittels Chromsäure (MEINECKE 1886) oder mittels Kaliumpermanganat (v. REIS 1887) niemals so rasch zum Ziele führt und ungenaue Resultate gibt.

Bei den Versuchen über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und in Benzol führte ich über hundert solcher Bestimmungen aus. Eine Phosphorlösung in Benzol, die bei 23° 3.28% Phosphor enthielt, wurde nach diesem Verfahren behandelt. Von 0.198, 0.1815 und 0.022 g enthaltenen Phosphors wurden 0.19737, 0.1818 und 0.02192 g gefunden.

Athen, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen 24. Juli 1904.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen I.

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

Mit 1 Figur im Text.

Löslichkeit in Acetonwassergemengen.

Obgleich Aceton als Lösungsmittel schon häufig von verschiedenen Autoren zu physikalisch-chemischen Messungen benutzt worden ist, liegen dennoch unseres Wissens bis jetzt keine systematischen Untersuchungen über Löslichkeiten in Acetonwassergemengen vor. Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, diese Lücke auszufüllen.

Löslichkeit von Kaliumpermanganat.

Die Tatsache, daß KMnO_4 in Aceton löslich ist, wurde bereits von PEAN DE ST. GILLES¹ angegeben. In neuerer Zeit hat besonders F. SACHS² auf diese Löslichkeit aufmerksam gemacht, die danach mehrfach bei präparativen organischen Arbeiten mit Vorteil benutzt worden ist.

Einer genauen Untersuchung der Löslichkeit des Kaliumpermanganats in Aceton und Acetonwassergemengen stellte sich zuerst die Befürchtung entgegen, daß das KMnO_4 das Aceton oxydieren und dadurch grobe Fehler in der Bestimmung veranlassen würde. Zwar hatte PEAN de ST. GILLES in seiner anfangs zitierten Arbeit angegeben, daß KMnO_4 auf ganz reines Aceton ohne Einwirkung wäre; im Gegensatz dazu aber besagten spätere Arbeiten³, daß

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 55, 374.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 497.

³ COCHENHAUSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 166, 451. Dasselbst weitere Literatur über diesen Gegenstand.

unter bestimmten Verhältnissen verschiedene Oxydationsprodukte nachgewiesen werden könnten. Es erschien uns daher nötig, eigene Beobachtungen darüber anzustellen, ob die Oxydationswirkung des Permanganats auf Aceton so groß ist, daß eine Störung der Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten war. Dabei zeigte sich, daß gewöhnliches Aceton selbst nach mehrmaliger Destillation beim Stehen mit KMnO_4 in Zimmertemperatur nach einiger Zeit Entfärbung ergab, was entweder darauf schließen ließ, daß das Aceton immer noch Verunreinigungen enthielt, oder daß das Aceton selbst oxydabel wäre. Es wurde nun von KAHLBAUM ganz reines, aus der Bisulfitverbindung hergestelltes Aceton bezogen und auf seine Oxydierbarkeit beim Stehen mit KMnO_4 geprüft. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur eine Einwirkung des Permanganats erst nach 24 Stunden in ganz geringem Grade zu bemerken war, so daß man erwarten konnte, daß man in diesem Aceton mit genügender Sicherheit Löslichkeitsbestimmungen würde ausführen können, wenn sich die Sättigung in nicht zu langer Zeit einstellte und die Temperatur möglichst tief gehalten wurde. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden also bei 13° durch ca. 15 stündiges Schütteln ausgeführt.

Das zu den Versuchen dienende Wasser wurde über KMnO_4 destilliert, um die oxydablen Verunreinigungen des Wassers zu zerstören.

Das Kaliumpermanganat wurde durch Umkristallisieren von KAHLBAUMSchem KMnO_4 aus heißem Wasser, Absaugen und Trocknung im Exsikkator gewonnen. Das so erhaltene Salz wurde durch Analyse auf Reinheit geprüft: 0.2406 g Salz wurden nach W. HERZ¹ mit Hydrazinsulfat reduziert und als Phosphat gefällt. Es wurden 0.2162 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden, was einem Prozentgehalt von 34.8 % Mn entspricht, während die Theorie 34.77 % verlangt.

Die Menge des gelösten KMnO_4 wurde durch Titration mit MOHR'schem Salz festgestellt.

In der folgenden Tabelle steht unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikzentimetermenge Wasser, unter „Aceton“ die entsprechende Kubikzentimetermenge Aceton und unter „ KMnO_4 “ die Millimolmenge $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ in 100 ccm Lösung bei 13° .

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 949.

Wasser	Aceton	$\frac{1}{8}$ KMnO ₄
100	0	148.5
90	10	162.2
80	20	177.3
70	30	208.2
60	40	257.4
50	50	289.7
40	60	316.8
30	70	328
20	80	312.5
10	90	227
0	100	67.6

Die Löslichkeit steigt also bis zu einem Maximum, das bei einem Lösungsmittelgemisch von ca. 3 Wasser auf 7 Aceton liegt, und ist in reinem Aceton kleiner als in reinem Wasser.

Da Oxydationen in geringem Mafse auch bei größter Vorsicht nicht ganz zu vermeiden sind, so sind die angegebenen Löslichkeiten mit kleinen Ungenauigkeiten behaftet.

Löslichkeit von Kaliumchlorid.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen des Kaliumchlorids waren Störungen nicht zu erwarten. Verwendet wurde auch hier das reine aus der Bisulfitverbindung hergestellte Aceton; zur Ausführung der Versuche wurde im Thermostaten bei 20° zwei Tage lang geschüttelt. Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte durch Titration der Cl⁻-Ionen durch Ag⁺-Ionen mit Chromationen als Indikator. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen analog wie vorher.

H ₂ O	Aceton	KCl
100	0	410.5
90	10	351.7
80	20	286.6
70	30	223.7
60	40	166.5
50	50	115.4
40	60	71.2
30	70	38.5
20	80	12.9
10	90	2
0	100	—

Die Löslichkeit des Chlorkaliums sinkt mit wachsendem Acetonzusatz und ist in reinem Aceton so gering geworden, daß sie nicht mehr bestimmt werden konnte.

Löslichkeit von Natriumchlorid.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen von NaCl war der analoge Verlauf wie beim Chlorkalium zu erwarten. Die Versuche, in ganz gleicher Weise wie beim KCl ausgeführt, ergaben auch in der Tat zunächst das analoge Verhalten, daß die Menge des gelösten Salzes mit steigendem Acetonzusatz sank. Eine neue Erscheinung trat aber bei größerem Acetonzusatz auf, indem zwei Phasen entstanden und Schichtenbildung deutlich wurde, was für ähnliche Fälle schon früher von verschiedener Seite¹ beschrieben worden ist. Ebenso erhält man Schichtenbildung, wenn man von Aceton und Kochsalz ausgeht und Wasser zusetzt. Die näheren Verhältnisse sind aus der Tabelle ersichtlich, die für 20° gilt.

Wasser	Aceton	NaCl
100	0	537.9
90	10	464.6
80	20	394.8
70	30	330.1
68	32	untere Schicht 308.5
bis	bis	
13	87	obere Schicht 7.7
12	88	7.3
11	89	5.6
10	90	4.3

Die Löslichkeit in reinem Aceton ist so gering, daß sie nicht mehr bestimmbar war.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten ist während ihres ganzen Existenzintervalles konstant, da 3 Stoffe (Wasser, Aceton, Salz) in 4 Phasen (2 flüssige, Bodenkörper, Gasphase) vorhanden sind. Die Löslichkeitskurve des Kochsalzes erscheint also, wenn der Kochsalzgehalt auf der Ordinate und der Acetongehalt in 100 ccm Lösungsmittel auf der Abszisse aufgetragen werden, aus mehreren Teilen zusammengesetzt, von denen die den beiden Phasen entsprechenden als gerade Linien erscheinen. (Kurve s. S. 319.)

¹ J. TRAUBE und O. NEUBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 508. DE BRUYN, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 63. LINEBARGER, *Am. Chem. Journ.* 14, 380. SNELL, *Journ. Phys. Chem.* 2, 457.

Löslichkeit des Quecksilberchlorids.

Die Löslichkeitsbestimmungen scheiterten daran, daß sich — wenigstens in den gesättigten Lösungen — Verbindungen und Zersetzungen zu bilden scheinen. Durch Acetonzusatz wird die Menge des gelösten Sublimats gegenüber der in reinem Wasser erhöht.

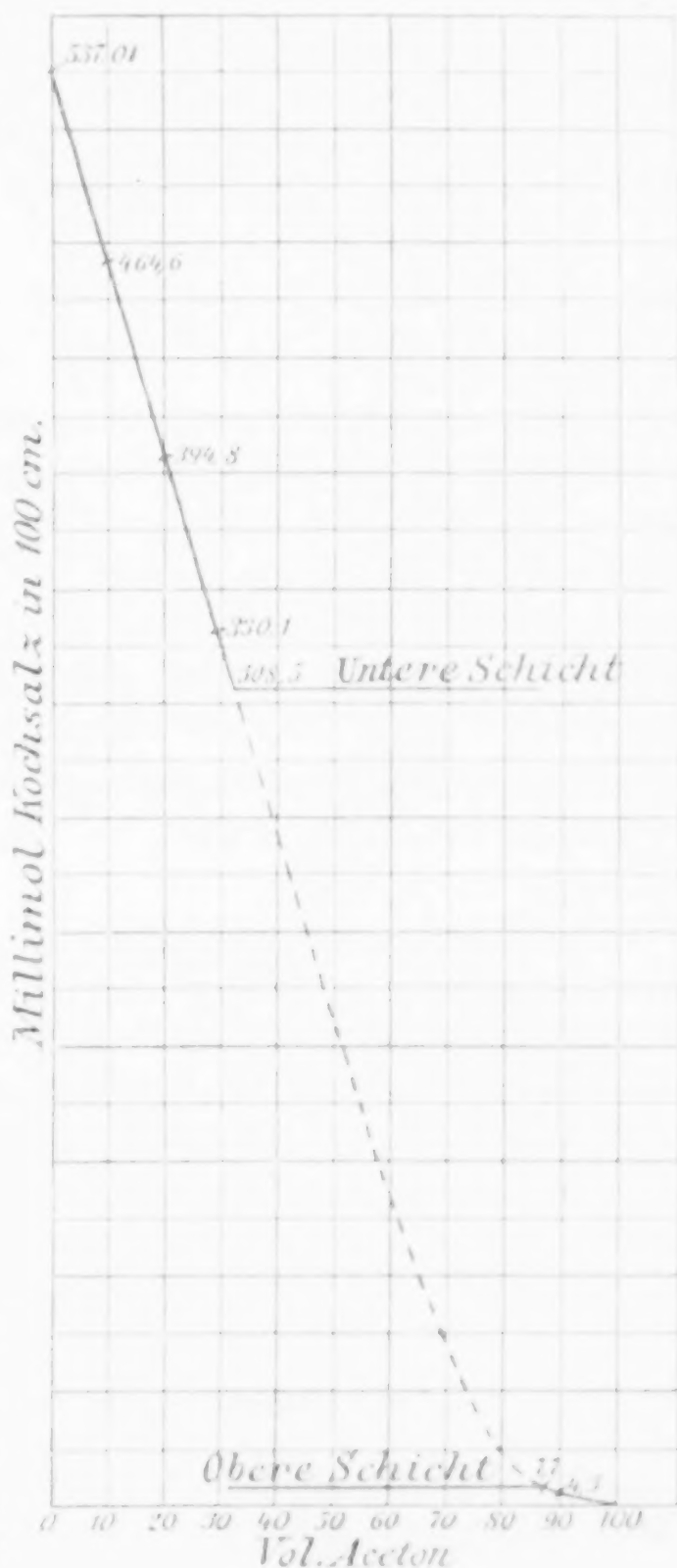
Löslichkeit von Borsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Der Gehalt an Borsäure wurde nach Zusatz von Mannit mit Nitrophenol als Indikator in bekannter Weise durch Titration gefunden. In der Tabelle sind die Bezeichnungen wie früher.

Wasser	Aceton	B(OH) ₃
100	0	79.15
80	20	81.71
70	30	83.35
60	40	82.74
50	50	81.61
40	60	76.4
30	70	67.62
20	80	55.05
0	100	8.06

Die Löslichkeit der Borsäure steigt zunächst an, um nach Erreichung eines Maximums bis zu einem sehr niedrigen Werte in reinem Aceton zu fallen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir erwähnen, daß die Löslichkeit der Borsäure in Wasser mit der Temperatur nicht unerheblich variiert. Bei 20° ist die Normalität der gesättigten Lösung 0.7915,



bei 13° 0.620, bei 25° 0.8999 (in Übereinstimmung mit AUERBACH¹⁾, während HERZ² bei 26° früher entsprechend 0.907 gefunden hatte.

Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Die Angaben beziehen sich auf 20°. Die Bestimmung der gelösten Menge erfolgte durch Titration mit Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Wasser	Aceton	$\frac{C_4H_6O_4}{2}$
100	0	107.8
90	10	127.4
80	20	155.8
70	30	186.7
60	40	225.4
50	50	254.3
40	60	275.7
30	70	278.5
20	80	265.3
10	90	201.9
0	100	51.5

Die Löslichkeiten steigen also bis zu einem Maximum an, das — ebenso wie beim $KMnO_4$ — bei ca. 3 Wasser auf 7 Aceton liegt.

Löslichkeitsangaben der Bernsteinsäure in Wasser liegen bereits vor. MICZYNSKI³ gibt an, daß 100 Teile Wasser 6.893 Teile Bernsteinsäure bei 20° lösen. Nach unseren Zahlen kann man berechnen, daß, da nach unserer Bestimmung das spezifische Gewicht der gesättigten Bernsteinsäurelösung in Wasser 1.01097 beträgt, 100 g Wasser 6.71 g Säure lösen. Eine Angabe von LAMOUROUX⁴ (5.8 Teile in 100 ccm bei 20°) ist sicher zu niedrig.

Löslichkeitsbestimmung von Baryumhydroxyd.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung des gelösten Hydroxyds erfolgte durch Titration mit Säure und Phenol-

¹ Z. anorg. Chem. 37, 353.

² Z. anorg. Chem. 33, 355.

³ Monatsh. f. Chem. 7, 265.

⁴ Compt. rend. 128, 998.

phtalein als Indikator. Unter „s“ stehen die entsprechenden spezifischen Gewichte.

Wasser	Aceton	Ba(OH)_2 2	s
100	0	55.08	1.04790
90	10	31.84	1.01677
80	20	17.79	0.99268
70	30	9.1	0.97630
60	40	4.75	0.95605
50	50	1.54	0.93980
40	60	0.48	0.91790
30	70	0.08	0.89562

Die Löslichkeit nimmt also mit Acetonzusatz sehr rasch ab. In Gemengen, in denen der Acetongehalt mehr als 7 auf 3 Wasser betrug, war die Löslichkeit überhaupt nicht mehr zu bestimmen. Die Löslichkeit des Ba(OH)_2 in Wasser ist in der physikalisch-chemischen Abteilung des Breslauer Universitätslaboratoriums gleichzeitig durch Herrn Stud. R. RIEDEL gelegentlich der Ausführung seiner Doktorarbeit nochmals bestimmt worden; seine Bestimmung, die er uns freundlichst mitteilte, steht mit der unseren in voller Übereinstimmung.

Löslichkeit des Rohrzuckers.

Der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienende Rohrzucker wurde derart gewonnen, daß käuflicher Kandiszucker in heißem Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade soweit eingedampft wurde, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen. Nach dem Abkühlen wurde Alkohol zugefügt und gerührt, wobei sich der Zucker als fein kristallinische Masse abschied, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Aceton war das stets benutzte aus der Bisulfitverbindung gewonnene Präparat. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden durch 24 stündiges Schütteln bei 25° ausgeführt. Das Absitzen des überschüssigen Zuckers erfordert besonders in den acetonarmen Lösungen längere Zeit.

Die Bestimmung der gelösten Zuckermenge erfolgte dadurch, daß 100 ccm Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig und rasch erwärmt wurden, wobei das Aceton abdestillierte. Der so von Aceton

fast völlig befreite Rückstand wurde wieder auf 100 ccm aufgefüllt und das spezifische Gewicht dieser wässerigen Lösung bei 17.5° bestimmt, woraus sich nach den BRIXSchen Tabellen der Zuckergehalt berechnen läßt. Diese Methode — die beste, die wir schliesslich ausfindig machen konnten — liefert nicht absolut zuverlässige Werte; die Fehler betragen im Mittel 2^o/_o, können allerdings manchmal auch bis 4^o/_o steigen, wahrscheinlich weil beim Erhitzen mit Aceton Inversion auftritt.

Bei den Zuckerlösungen treten, ebenso wie vorher beim Kochsalz beschrieben, bei höheren Acetonkonzentrationen zwei Phasen auf.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen unter „Zucker“ die gelösten Mengen in Gramm. Unter „s“ stehen die spezifischen Gewichte.

Wasser	Aceton	Zucker	s
100	0	89.8	1.3306
80	20	76.7	1.2796
70	30	72.1	1.2491
60	40	59.3	1.2002
55	45	52.5	1.1613

Bei mehr als 55 Wasser auf 45 Aceton beginnt die Schichtenbildung. Die untere Phase enthält 51 g Zucker und hat das spezifische Gewicht 1.1522. Die obere Phase enthält nur so geringe Mengen Zucker, daß die beschriebene Bestimmungsmethode nicht mehr anwendbar war, sondern wir ließen 100 ccm Lösung im Vakuum-exsikkator eintrocknen, wobei ein Rückstand von 3.68 g blieb.

In reinem Aceton ist die Löslichkeit ebenfalls so gering, daß sie durch Eintrocknung bestimmt wurde: 100 ccm ergaben 0.18 g Rückstand; bei 20 Wasser auf 80 Aceton beginnt dann wieder die Schichtenbildung.

Für die Löslichkeiten in Wasseralkoholgemengen hat vor einigen Jahren BODLÄNDER¹ für solche Stoffe, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind, die Beziehung

$$\frac{W}{\sqrt{S}} = \text{konstant}$$

¹ Zeitschr. phys. Chem. 7, 308.

aufgestellt, wobei W die Grammange Wasser und S die Grammange gelöster Substanz für 100 ccm Lösung bedeuten. Zum Versuch, ob dieser Ausdruck auch für die Acetongemenge konstant wird, wählten wir die Löslichkeiten von Barythdrat und Zucker. Aus den spezifischen Gewichten der Lösungen, die wir bestimmt hatten, sowie aus den spezifischen Gewichten der reinen Lösungsmittel und ihrem Volumenverhältnis lassen sich die notwendigen Angaben berechnen. Das spezifische Gewicht des Acetons beträgt nach KRUG und ELROY¹ bei 25° 0.78630, das des Wassers 0.99742.

Es ergaben sich dann die folgenden Tabellen, die in der Reihenfolge der Tabellen von Seite 321 und 322 geschrieben sind.

Barythdrat bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind:		
g Ba(OH) ₂	g Wasser	$\frac{W}{\sqrt{S}}$
47.218	57.572	15.9
27.298	68.388	22.7
15.250	70.184	28.3
7.793	67.147	33.9
4.0718	59.994	37.6
1.3195	51.809	47.2
0.4118	41.863	56.3
0.0725	31.512	75.6

Rohrzucker bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind:		
g Zucker	g Wasser	$\frac{W}{\sqrt{S}}$
89.8	43.3	9.67
76.7	42.9	10.10
72.1	39.5	9.49
59.3	39.8	10.20
52.5	39.0	10.51

Im Falle des Rohrzuckers stimmt also die BODLÄNDERSche Konstante recht gut, im Falle des Ba(OH)₂ dagegen nicht. Es liegt das wohl daran, daß in diesem Falle das Aceton nicht einfach als

¹ Journ. analyt. a. appl. Chem. 6, 184 u. 188.

Verdünnungsmittel des lösenden Wassers wirkt, sondern einen spezifischen Einfluß auf das Hydroxyd ausübt, wie der kolossale Abfall der Löslichkeit bei geringem Acetonzusatz erweist, sowie die Tatsache, daß bei Gegenwart von Aceton größere Wassermengen nur geringere Ba(OH)_2 -Mengen zu lösen vermögen. (S. die beiden Tabellen für Ba(OH)_2 Seite 321 und 323.)

Die Arbeit wird weiter fortgesetzt, und wir hoffen, bald über weitere Löslichkeiten in Aceton-Wasser, Alkohol-Wasser und Glyzerin-Wasser berichten zu können.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 8. August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1904.

Über das Faulen der Tone.

Von

PAUL ROHLAND.

I.

Bei drei technisch sehr wichtigen, anorganischen Stoffen kommt im Laufe ihres Werdeganges ein gemeinsames Verfahren zur Anwendung: die Lagerung. Diese drei Stoffgattungen sind Calciumhydroxyd, die hydraulischen Bindemittel, vor allem Portlandzement und die Tone, bezw. die Porzellanerde. Bei jedem derselben dient allerdings die Lagerung ganz verschiedenen Zwecken. Der Kalk lagert, um vollständig hydratisiert zu werden und lösliche Salze, die spätere Veranlassung von Auswitterungen, zu entfernen; bei dem Portlandzement hat es den Zweck, den etwaigen, allzu hohen Betrag seiner Hydratationsgeschwindigkeit zu vermindern, was durch Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser geschieht. Zugleich geht hierbei eine Volumenänderung vor sich, welche mit einer Volumenverminderung beginnt und allmählich wieder in ein Wachsen des Volumens übergeht. Bei den gewöhnlichen Tonen soll das Lagern (Auswintern, Aussommern) infolge mechanischer und chemischer Vorgänge, welche letztere meistens in Oxydationsprozessen, z. B. der Überführung von Eisenoxydsalzen in ihre höhere Oxydationsstufe, des Schwefeleisens zu Ferrosulfat, aber auch in Umsetzungen, wie der des Ferrosulfats mit Calciumkarbonat zu Calciumsulfat und Eisenkarbonat bestehen, eine Auflockerung und infolgedessen bessere Verarbeitung hervorrufen. Endlich bei der Porzellanerde wird bei dem Lagern (Faulen), welches in feuchten Kellerräumen geschieht die Absicht verfolgt, ihren Plastizitätsgrad zu erhöhen. Zu diesem Zwecke wird die Porzellanmasse nach vorausgegangenem Schlämmen und Abpressen in Filterpressen in Kuchenform auf-

einander gelagert und längere Zeit, mindestens ein Vierteljahr, in diesem Zustande gelassen.

Obwohl das Faulen der Tone seit langer Zeit schon bei den Chinesen zur Anwendung kommt, so ist doch die theoretische Erforschung der Ursachen der Plastizitätszunahme weit hinter den auf empirischem Wege erreichten schönen Erfolgen zurückgeblieben; und die Ansichten der Autoren, welche sich bisher mit diesem Thema beschäftigt haben, weichen in diesem Punkte stark voneinander ab. Es mag dieser Umstand damit zusammenhängen, daß bisher eine tiefere Kenntnis des Wesens der Plastizität, des Vorganges bei dem Plastizitätseintritt, und somit auch eine gewisse Definition ihres Begriffes noch aussteht. Auf die Unzulänglichkeit der bis jetzt hierüber aufgestellten Vermutungen und Hypothesen (BISCHOF, ARON, LEGER), welche wohl mehr als veranschaulichende Bilder bezeichnet werden können, habe ich schon hingewiesen.¹

Mir schien gerade eine Untersuchung über die Ursachen des Faulens auch eine zureichende Erklärung über die Plastizität der Tone selbst zu versprechen.

Über die Ursachen, welche dem Faulen der Porzellanmasse zugrunde liegen, ist eine ganze Reihe von Vermutungen hervorgerufen worden, welche nur sehr wenig äußerlich miteinander gemeinsam haben. An die Spitze der nun folgenden Aufzählung will ich die Ansichten derjenigen Forscher stellen, welche einen physiologischen Prozeß, die Tätigkeit von noch nicht näher bekannten Bakterien, als Ursache des Faulens und der damit im Zusammenhang stehenden Plastizitätsvermehrung ansehen (BOCK, VOGTHEER, STOVER). SALVÉTAT dagegen schrieb sie dem Gehalt an Ferrosulfid und seiner Umwandlung in Schwefelwasserstoff infolge Einwirkung saurer Bestandteile in den Tönen zu. Soweit das Ferrosulfid unverändert bleibt, wird es bei der weiteren Verarbeitung zu Ferrosulfat oxydiert. BRONGIART zieht die organischen, schleimartigen Stoffe, welche dem Verwitterungsprozesse der Feldspate u.s.w. entstammen, als Überreste organisierter Materiale anzusehen sind, und in den Tönen bis zu 15% enthalten sein können, in den Kreis seiner Betrachtungen. Als primäre Ursache soll ihre Zersetzung, als sekundäre die dadurch erfolgte Bildung von Gasen gelten; die allmählich vor sich gehende Zersetzung soll eine gegenseitige, größere Anziehung und Verteilung der kleinsten Porzellanteilchen auf

¹ *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 158.

mechanischem Wege herbeiführen, indem die entweichenden Gase letztere fortwährend in Bewegung setzen; auf diese Weise soll eine Erhöhung des Plastizitätsgrades erreicht werden. Tatsächlich pflegt man auch Jauche oder ähnliche in Zersetzung begriffene organische Substanzen zur Erhöhung der Fäulnis hinzuzusetzen.

Schließlich hat LEGER¹ auf der Grundlage einiger Versuche für das Anwachsen des Plastizitätsgrades während des Faulens eine Erklärung gegeben; er fand, daß ein Porzellanbrei durch Zusatz von geringen Mengen von Natronhydroxyd, Natronkarbonat und Natronsilikat erheblich dünner geworden war, die in ihm vorhandenen Magerungsmittel (Quarz- und Feldspat) rasch zu Boden sanken, während die darüber stehende Flüssigkeit sich nur langsam klärte; alle diese Zeichen deuten darauf hin, daß die Porzellanmasse unplastischer, wenn nicht vollständig unbildsam geworden ist.

Wird dagegen der in dem gleichen Zustande befindliche Porzellanbrei mit einigen Tropfen Salzsäure oder Essigsäure versetzt, so „steift“ er sich, um einen LEGERschen Ausdruck zu gebrauchen, energisch „an“, und der Plastizitätsgrad ist erhöht worden.

Auf der Basis dieser Versuche stehend, erklärt nun LEGER die Zunahme der Plastizität während des Faulens auf folgende Weise: „Das mit den frisch bereiteten Porzellanmassen in Berührung stehende Wasser reagiert stets alkalisch, weil die Tonerde die alkalischen Salze, welche bei der Verwitterung des Feldspats entstehen, energisch absorbiert. Das zur Massebereitung verwendete Brunnenwasser geht infolge seines Gehaltes an organischen Stoffen allmählich in faulige Gärung über und erhöht infolge seiner sauren Reaktion die Bildsamkeit der Masse“.

II.

Die Deutung der LEGERschen Versuche nach einer Richtung hin lag nun nahe; es drängt sich die Vermutung auf, daß die Anwesenheit von Wasserstoffionen den Plastizitätseintritt beschleunigen muß, während ihn die von Hydroxylionen verzögert, wenn nicht ganz aufhebt. Denn auch die erwähnten, stöchiometrisch neutralen Salze $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{Na}_2\text{SiO}_3$ enthalten infolge Hydrolyse OH' -Ionen in wässriger Lösung in ziemlich großer Konzentration.

¹ *Tonindustriezeitung* 15 (1891), 813.

Diese Vermutung hat sich nun auch durch neue und weiter ausgedehnte Versuche in ihrem ersten Teile vollständig bestätigen lassen, in ihrem zweiten Teile stellte sich eine Unstimmigkeit mit den LEGERschen Versuchen zunächst heraus, welche indessen wieder beseitigt werden konnte. Man kann sich bei der Ausführung dieser Versuche der LEGERschen Anordnung bedienen; man kann sie aber dahin modifizieren, daß man den Porzellanbrei mit so viel Wasser vermischt, daß er aus einem Becherglase in ziemlich dünnflüssigem Stadium ausfließt, und dann einige Tropfen der betreffenden Substanzen in mäßig konzentrierter Lösung hinzusetzt.

Bei Anwendung von den Plastizitätseintritt beschleunigenden Stoffen, gerinnt (koaguliert, pektisiert) der Brei binnen kurzer Zeit, so daß das Becherglas umgekehrt werden kann, ohne daß ein Tropfen ausfließt, während bei unwirksamen oder verzögernden Substanzen der Porzellanbrei in demselben Zustande verbleibt.

Es wurden die folgenden Substanzen in wässriger, mäßig konzentrierter Lösung zur Untersuchung herangezogen:

a) Säuren.

HCl +
HNO₃ ++
H₂SO₄ +
C₂H₄O₂ +
C₃H₆O₂ +

b) Hydroxyde.

NaOH +
KOH +
Ca(OH) + sehr schwache Wirkung
NH₄(OH) +

c) Salze.

NaCl 0
MgCl₂ 0

NH₄Cl +
AlCl₃ +
FeCl₃ ++
K₂Cr₂O₇ + sehr schwache Wirkung
Na₂SO₄ 0
NaNO₂ 0

NaNO₃ 0
Na₂CO₃ + schwache Wirkung
K₂CO₃ + desgl.
Na₄B₂O₇ + 10H₂ 00
Na₂SiO₃ + schwache Wirkung¹

¹ Die Bedeutung der Zeichen ist die folgende: Ein Pluszeichen hinter der chemischen Formel deutet die Koagulation der kolloidal gelösten Stoffe im Tonbrei und somit den Plastizitätseintritt beschleunigende Eigenschaft des betreffenden Stoffes, zwei Pluszeichen seine ganz hervorragend starke Wirkung an; eine Null seine Wirkungslosigkeit, bzw. seine verzögernde Eigenschaft.

Die zu diesen Versuchen benutzte Porzellanmasse stammte aus der Porzellanmanufaktur Nymphenburg bei München; sie war soweit fertiggestellt worden, daß sie zum Zwecke des Faulens eingesumpft werden konnte.

Die Temperaturänderung, welche bei diesen Vorgängen, welche als Koagulationen der in den Tonbreien enthaltenen kolloidalen Lösungen aufgefaßt werden müssen, stattfindet, ist nur sehr gering; sie besteht in einer Temperaturerhöhung und beträgt im Maximalfalle 0.7° ; doch wurden auch niedrigere Temperaturerhöhungen 0.3° und 0.4° beobachtet.

In bezug auf den Punkt, ob überhaupt bei der Pektisation kolloidaler Lösungen eine Temperaturänderung eintritt, haben die theoretischen Ableitungen und die Versuche bisher ein nicht übereinstimmendes und eindeutiges Resultat ergeben. W. NERNST¹ folgert daraus, daß, da die Auflösung gelatinierter Kolloidlösungen mit einer Wärmeabsorption verbunden ist, die Koagulation kolloidaler Kieselsäure z. B. mit einer Entwicklung von Wärme begleitet sein müsse. Indessen haben neuere Versuche von G. BRUNI und N. PAPPADA¹ ergeben, daß bei dem Kongulieren von kolloidaler Kieselsäure überhaupt keine Wärmetönung auftritt.²

Diese vergleichende Zusammenstellung der zugesetzten Substanzen ergibt, daß neutrale Salze sich vollständig indifferent verhalten, hydrolytisch gespaltene Salze, welche in ihrer Lösung Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthalten, die Koagulation und den Plastizitätseintritt beschleunigen; in bezug auf Säuren und Hydroxyde ist das Resultat ganz eindeutig: sowohl die Gegenwart von Wasserstoffionen wie von Hydroxylionen beschleunigt den Vorgang. In Beziehung auf die letzteren muß indessen noch eine Einschränkung gezogen werden; die Wirksamkeit der OH-Ionen unterscheidet sich in einem Punkte wesentlich von der der H-Ionen. Die durch die Hydroxylionen bewirkte Koagulation der kolloidalen Lösungen in dem Porzellanbrei ist nur eine kurz andauernde und vorübergehende; der Tonbrei befindet sich auf Zusatz von Hydroxylionen nach einiger Zeit wieder in dem schon von LEGER beschriebenen Stadium, während er auf Zusatz von H-Ionen im gleichen Zustand und plastisch bleibt. Welche Ursachen der so gekennzeichneten Wirkung der Hydroxylionen zugrunde liegen, läßt sich einstweilen nicht übersehen; ihre Ergründung soll einer

¹ W. NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl.

² Zeitschr. phys. Chem. 38 (1901), 502. Ref.

späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Ebenso konnte die Ursache, welcher die Salpetersäure einer besonders starken Beschleunigungswirkung verdankt, bisher nicht erkannt werden. Die Vermutung, daß ihrem elektronegativen Bestandteil, der NO_3 -Gruppe, die verstärkte Wirkung zugeschrieben werden könnte, wird durch das indifferente Verhalten ihrer Salze widerlegt.

Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Intensität der Wirkung der H' - und OH' -Ionen und ihrer Konzentration bestehen, lassen sich dahin zusammenfassen, daß zwischen beiden eine angenäherte Proportionalität stattfindet. Doch sind verdünnte Lösungen unwirksam; so verhalten sich Wasserstoffionen in einer Konzentration, wie sie eine $\frac{1}{10}$ Normallösung von Salzsäure besitzt, indifferent. Die Grenze, jenseit welcher die OH' -Ionen keinen Einfluß auf diese Koagulation ausüben, liegt für sie noch etwas höher; schon Normallösungen von Natronhydroxyd, z. B. beginnen, die Eigenschaft katalytischer Wirksamkeit zu verlieren.

Die quantitativen Bezüge zwischen der Wirkung der Hydroxylionen und ihrer Konzentration können sich nach diesen Versuchsergebnissen nur auf die vorübergehende Phase der Koagulation beziehen.

Da es sich hierbei um Substanzen handelt, welche das Zeitmaß freiwillig verlaufender Vorgänge ändern, wenn sie in geringer Menge hinzugesetzt werden, so können sie auch als Katalysatoren bezeichnet werden; und zwar diejenigen, welche die Kongulation der kolloidal gelösten Stoffe im Porzellanbrei und somit den Plastizitätseintritt beschleunigen, so daß der dadurch erreichte Zustand dauernd bleibt, als positive, also die H' -Ionen, während die Stoffe, welche nur eine vorübergehende Pektisation erzielen können, also die OH' -Ionen, als negative, d. h. die Kongulation und den Plastizitätseintritt schließlich verzögernde Katalysatoren angesehen werden können.

III.

Ich habe nun bereits auf den Parallelismus hingewiesen,¹ welcher zwischen der Eigenschaft der Kolloidalität und der Plastizität besteht. Das Verhalten des Wassers gegen Stoffe anorganischer und organischer Natur ist ein zweifaches; die eine Stoffgattung dissoziiert es elektrolytisch und hydrolysiert in schwächerem

¹ Z. anorg. Chem. I. c.

oder stärkerem Grade; mit der andern vermag es Kolloidallösungen zu bilden. Letzter besitzt eine unbestimmte Löslichkeit gegen das Wasser, während erstere einen bestimmten Betrag der Lösungstension stets aufzuweisen vermag. Der Unterschied der Eigenschaften dieser beiden Stoffgattungen, Kristalloide, Kolloide in bezug auf Härtegrad, Kristallisationsfähigkeit, Reibungswiderstand im Wasser, Koagulationsfähigkeit infolge Zusatzes von bestimmten, fremden Substanzen, Grösse des Molekulargewichtes, des osmotischen Druckes, des Betrages der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ist so groß, daß sie schon GRAHAM¹ als „zwei verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete. Die kolloidalen Lösungen hochmolekularer Kolloide, welche gerade bei den Tonbreien in Betracht kommen, wie Tonerdehydrat, Kieselsäure, Leumie, Dextrin u. s. w. sind in letzter Zeit auch als Pseudolösungen bezeichnet und als eine Art besonders feiner Suspensionen, welche gegen mechanische Suspensionen nur quantitative Unterschiede aufweisen, aufgefaßt worden.²

Diejenigen Stoffe nun, welche die aufgezählten so charakteristischen, kolloiden Eigenschaften besitzen, sind es auch, welchen im Gegensatz zu den Kristalloiden die Fähigkeiten, bald in kleineren bald in größerem Maßstabe, welche in dem Plastizitätsbegriff vereinigt sind, vor allem die der Bildsamkeit und der Schwindungsfähigkeit bei dem Trocknen, zukommen.³

Diese schon früher ausgesprochenen Beziehungen werden durch die oben angeführten Versuche und durch einige weitere, zur Erhöhung des Plastizitätsgrades der Tone unternommene noch deutlicher erkennbar. Die Tatsachen, welche für die Koagulation irgend welcher kolloidaler Lösung aufgefunden worden sind, gelten auch für die Gewinnung der in dem Porzellanbrei enthaltenen Kolloidstoffe. Auch hierbei findet der Übergang von der Kolloidallösung zum Jod nicht plötzlich statt, sondern allmählich, ohne scharf umgrenzt zu sein, auch diese Gelbildung ist eine Funktion der Zeit und meßbar;⁴ die Koagulationsgeschwindigkeit muß mit zunehmendem Gehalt an Kolloidstoffen im Porzellanbrei wachsen. Die Koagulation derselben kann durch Zusätze kleiner Mengen fremder

¹ *Lieb. Ann.* 135 (1865), 65.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 45 (1903), 307.

³ *Z. anorg. Chem.* I. c.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1902), 456.

Substanzen beschleunigt (H⁺-Ionen), oder verzögert werden (OH⁻-Ionen).

Nur kommt bei der Koagulation der Kolloidstoffe im Porzellanbrei nicht ein Stoff in Betracht, sondern eine ganze Reihe solcher anorganischer und organischer Natur, wie Tonerdehydrat, Kieselsäure und die beigemengten, organischen, schlammigen Substanzen.

Der Beweis, daß bei gänzlichem Fehlen von Kolloidsubstanzen ein der Unplastizität naher Zustand hervorgerufen wird, während umgekehrt durch künstlichen Zusatz von Kolloidstoffen vor dem Faulen der Plastizitätsgrad erhöht werden muß, kann durch neuere Versuche, welche den Zweck hatten, technisch die Bildsamkeit der Tone zu steigern, als erbracht gelten.^{1 2}

Von der zufälligen Beobachtung ausgehend, daß ein Stoffauszug den Plastizitätsgrad steigert, wurde zunächst 2% Gerbsäure dem Tonbrei hinzugesetzt; ferner wurden Dextrin, Tonerdehydrat, verkleisterte Stärke als Zusätze verwendet. Das Resultat war bei allen Versuchen, daß der Plastizitätsgrad nach dem Faulen erhöht, die Formfähigkeit der Tone vermehrt worden war. Allerdings das technisch wünschenswerte Ziel, zugleich mit der Steigerung der Plastizität eine Verminderung der Schwindung zu erhalten, konnte nicht erreicht werden. Denn Plastizitätsgrad und Maass der Schwindungsfähigkeit stehen zueinander in der engsten Beziehung; und das ist wiederum in der Natur der Kolloidstoffe begründet.

In dem einen Punkte stimmen alle diese Versuche überein: durch Zusatz von Kolloidstoffen vor dem „Faulen“ wird der Plastizitätsgrad der Tone gesteigert; der Rückschluß dürfte gestattet sein, daß die Eigenschaft der Plastizität überhaupt durch die Gegenwart solcher Kolloidstoffe in den Tonen mit bedingt ist; ohne die vorherige Existenz oder die Bildung von Kolloidstoffen im Porzellanbrei ist das Eintreten jener Summe von Eigenschaften, welche als Plastizität bezeichnet wird, nicht möglich. Die Vereinigung solcher koagulierbaren Kolloidstoffe mit der eigentlichen Tonsubstanz, dem Aluminiumsilikat, scheint mir als Ursache des Plastizitätseintritts unter Hinzutreten, der während des Faulens erwähnten Vorgänge angesehen werden zu können.

¹ *Tonindustriezeitung* 27 (1903), 118.

² Sprechsaal. *Zeitschr. f. d. Keramischen, Glas- u. verwandte Industrien* 36 (1903), 47.

Auf der Basis dieser Erkenntnis läßt sich nunmehr die Zunahme der Plastizität während des Faulens, wie folgt, erklären; die zum Lagern fertig gestellte Porzellanmasse gibt die alkalische Reaktion, da das mit ihnen in Berührung stehende Wasser Hydroxylionen enthält. Dieselben stammen aus den Magerungsmitteln, dem Feldspate in erster Linie, welcher durch das Wasser hydrolysiert wird. Besonders der Bestandteil desselben, das Kalisilikat, wird in Hydroxyd und Kieselsäure gespalten.

Als zweites Moment tritt nun während der Lagerung die Zersetzung der in den Tonen und in verwendeten Brunnenwasser enthaltenen organischen Bestandteile hinzu. Allerdings bedarf dieser Teil der Forschungen über die Ursachen der Beschleunigung des Plastizitätseintrittes während der Fäulnis noch weiterer Aufklärung. Die Untersuchung tritt hier vielleicht in das biologische, speziell bakteriologische Gebiet ein. Denn es könnten hierbei Bakterien in Frage kommen; wahrscheinlicher ist es aber, daß die das „Faulen“ verursachende Tätigkeit Fermenten zugeschrieben werden muß. Die Fermente sind einerseits als zur Klasse der Kolloidstoffe gehörend, andererseits als Katalysatoren mancher physiologischer Vorgänge erkannt worden.

Das Resultat dieser bakteriologischen oder fermentösen Tätigkeit ist, daß ein Übergang der vorhandenen Hydroxylionen in das indifferent sich verhaltende Wasser erfolgt, und ein Überschufs an Wasserstoffionen zurückbleibt. Damit ist der Faktor eingetreten, welcher die Beschleunigung der Koagulation der kolloidal gelösten anorganischen und organischen Stoffe und somit des Plastizitätseintritts herbeiführt und den Plastizitätsgrad zugleich erhöht.

Die von SALVÉTAT und BRONGUIART erwähnten Vorgänge, wie Bildung von Gasen, Schwefelwasserstoff u. s. w. tragen auf mechanischem Wege zur Erreichung dieses Resultats bei. Es ist demnach eine ganze Reihe ziemlich kompliziert zusammengesetzter Phänomene vorhanden, durch welche am Ende des Faulens ein höherer Plastizitätsgrad herbeigeführt worden ist.

IV.

Schließlich möchte ich noch einige Bemerkungen über das Wesen der Plastizität hinzufügen; ich hatte schon angedeutet,¹ daß die Plastizität jedenfalls keine Folge einer Hydratationsreaktion

¹ Z. anorg. Chem. 1. c.

ist, vielleicht aber die mehr als mechanische Vereinigung des Wassers mit den Tonen auf die Wirkung der „Kapillaraffinität“ zurückzuführen sei. Nach dem Vorgange von CHEVREUL¹ wird sie als Ursache des Festhaltens des Wassers in koagulierten Kolloidstoffen bezeichnet, und als eine durch sowohl physikalischen wie chemischen Charakter tragende Anziehungskraft definiert. Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen haben neuerdings HARDY, BREDIG und J. BILLITTER² auf physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaut, auf welche an dieser Stelle einzugehen indessen zu weit führen würde.

Als Ausgangspunkt einer Erforschung des Wesens der Plastizität und Aufstellung einer scharf umgrenzten Definition derselben kann die Tatsache dienen, daß in dem Porzellanbrei eine allmähliche Koagulation der Kolloidstoffe während des Faulens stattfindet. Wie die Gele bildet auch der plastische Porzellanstoff, ganz abgesehen von den Magerungsmitteln, keine homogene und zähe Masse, wie sie etwa zähflüssigen Stoffen, dem Pech u.s.w. eigentümlich ist; sie ist als Mittelding zwischen der festen und flüssigen Formart zu bezeichnen und durch die Eigenschaft einer ziemlich großen Verschiebungselastizität — ich habe mit Absicht diesen Ausdruck, welchen W. NERNST³ für die koagulierten Stoffe gebraucht, übernommen — und einer Diffusionsfähigkeit für kristalloide Elektrolyte ausgezeichnet. Letztere Eigenschaft spielt wesentlich nach dem Brennprozesse, bei den Auswitterungsvorgängen, eine Rolle.

Betrachtet man die Porzellanmasse als eine Art von vielgestaltigen Maschengeweben, welche aus einem festen und einem flüssigen Anteil bestehen, und in deren Hohlräumen der letztere adsorbiert enthalten ist, so lassen sich die Haupteigenschaften, welche in dem Plastizitätsbegriff vereint sind, die Bildsamkeit und die Schwindungsfähigkeit bei dem Trocknen, mit zureichendem Grunde ableiten. Die Bildsamkeit liegt darin begründet, daß das Maschengewebe jedem, auch dem kleinsten Drucke, bei dem Formen nachzugeben vermag, und die Schwindungsfähigkeit darin, daß, indem der Gehalt an Flüssigkeit in den Hohlräumen allmählich sich vermindert, das Maschengewebe in demselben Tempo und gleichmäßig nach allen Seiten sich zusammenzieht.

¹ *Lieb. Ann.* 1 (1862), 135; 65 (1865).

² *Zeitschr. phys. Chem.* 45 (1903), 307.

³ W. NERNST, *Theoretische Chemie*, 3. Aufl.

Daraus erklären sich auch die von ARON¹ ermittelten Schwindungsgesetze; z. B. daß die Schwindung nach allen Dimensionen im gleichen Verhältnis erfolgt. Auch die von ARON beobachtete Tatsache, daß die Schwindung schon vor völliger Trockenheit beendet ist, kann dadurch eine ungezwungene Erklärung finden, daß eine weitere Zusammenziehung des festen Maschengewebes aufhört, während noch in seinen Hohlräumen flüssige Anteile vorhanden sind. Daraus konnte ARON in seinen Untersuchungen über die Schwindung eine Grenze feststellen, jenseits welcher Schwindung und Wasserentziehung stattfindet (Schwindungswasser), diesseits welcher aber nur Wasserverdunstung (Porenwasser) ohne weitere Schwindung beobachtet wird.

Bezeichnet man nun diejenige Menge von Stoffen in einem Porzellanbrei, welche, sowohl anorganischer wie organischer Natur, kolloidalen Charakter tragen, als aktive Masse (N), während die anderen Bestandteile, unzersetztes Aluminiumsilikat und unzersetzte Magerungsmittel inaktive Menge (M) genannt sein mögen, so kann durch den Quotienten

$$\frac{M}{N}$$

der Plastizitätsgrad ausgedrückt werden. Hat N einen sehr hohen Wert, so erhält man Tone, welche als „fette“ durch hohen Plastizitätsgrad, große Schwindung und Aufnahmefähigkeit für unplastische Stoffe, Magerungs- und Flufsmittel, ausgezeichnet sind; es kann als hier der Faktor M so groß gemacht werden, daß der normale Plastizitätsgrad $\frac{M}{N}$ hergestellt wird. Hat dagegen N einen sehr kleinen Wert, so darf M mit keinem allzu hohen Betrag in der Plastizitätsgleichung vorhanden sein.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung sind in kurzer Zusammenstellung die folgenden:

1. Solchen Stoffen, welche kolloidale Lösungen mit dem Wasser zu bilden vermögen, kommt auch die Eigenschaft der Plastizität mehr oder weniger zu.

2. Ton- und Porzellanmassen enthalten solche Kolloidstoffe, teils anorganischer, teils organischer Natur; die eigentümliche Vereinigung dieser Stoffe im gelösten Zu-

¹ Notizblatt 9, 167.

stande in Wasser mit der eigentlichen Tonsubstanz, dem Aluminiumsilikat, in seiner reinsten Form der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend, ist als Ursache der Plastizität anzusehen; das Verhältnis der inaktiven Menge zur aktiven Masse $\frac{M}{N}$ in den Tonen drückt den Plastizitätsgrad aus.

3. Die Koagulation (Polisation, Gewinnung) der in den Porzellanmassen enthaltenen kolloidalen Lösungen kann durch bestimmte Zusätze katalytisch beschleunigt werden.

4. Die Beschleunigung der Koagulation dieser Kolloidallösungen ist eine Funktion der Wasserstoff- und Hydroxylionen.

5. Zwischen dieser katalytischen Wirkung der H' -Ionen und OH' -Ionen und ihrer Konzentration besteht eine genäherte Proportionalität; und die Zeit der Koagulation nimmt mit wachsender Konzentration ab.

6. Die durch die Hydroxylionen bewirkte Polisation ist nur eine vorübergehende.

7. Die Zunahme des Plastizitätsgrades während des Faulens erklärt sich folgendermaßen: die Hydroxylionen der mit den Tonmassen in Berührung stehenden Lösungen werden durch die Gärung der organischen Stoffe (Bakterien, Fermente) neutralisiert; es treten im Überschuss Wasserstoffionen auf, welche die Koagulation und somit den Plastizitätseintritt beschleunigen.

8. Die Schwindungsgesetze der Tone finden darin eine Erklärung, daß man den Porzellanstoff nicht als zähe, homogene Masse, sondern als ein Maschengewebe mit durch Flüssigkeit ausgefüllten Hohlräumen auffaßt.

9. Der Plastizitätsgrad der Tone kann dadurch künstlich vermehrt werden, daß man Kolloidstoffe (Gerbsäure, Dextrin, Tonerdehydrat) hinzusetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1904.

Untersuchung komplexer Zinksalze.

Von

F. KUNSCHERT.

In der folgenden Arbeit wurde unter Anwendung der von BODLÄNDER angegebenen Methoden der Zustand von Zink und Kupfer in Lösungen komplexer Salze untersucht, und es wurde namentlich die Spannung bestimmt, die zur Ausscheidung der Metalle aus diesen Lösungen gebraucht resp. bei ihrer Auflösung gewonnen wird. Es wurden insbesondere solche Lösungen untersucht, die technisch oder analytisch für die Gewinnung oder Abscheidung der Metalle von Wichtigkeit sind, und es wurden die Resultate zur Aufklärung einiger dieser Prozesse benutzt. Die Untersuchungsmethoden unterscheiden sich insofern von den früher benutzten, als die Angreifbarkeit der Elektroden durch die angewandten Lösungen besondere Vorsichtsmafsregeln erforderte. Da fast immer das Metall auch bei völligem Luftabschlufs die Lösungen langsam — unter Wasserstoffentwicklung — zersetzte, sind die Einzelwerte nicht so sicher wie bei Anwendung minder angreifbarer Elektroden. Durch Ausführung einer sehr grofsen Anzahl von Messungen wurde die Sicherheit des aus dem Durchschnitt ermittelten Gesamtergebnisses erhöht. Es wurde sodann auf Vorschlag von Prof. BODLÄNDER für die elektrometrische Untersuchung der Formeln der Komplexsalze noch eine andere Methode angewandt, bei der als Elektrode nicht das Metall des komplexen Ions diente, sondern ein in der entsprechenden Lösung nicht angreifbares Metall. Zur Untersuchung gelangten die Lösungen von

Zink in Oxalat,
Zink in Alkalien,
Zink in Cyanid,
Kupfer in Cyanid.

Zur Herstellung, Aufbewahrung und Messung der Lösungen, die immer unter Ausschluss des Luftsauerstoffs erfolgen mußten, dienten die von BODLÄNDER und EBERLEIN¹ angegebenen Apparate.

I. Zinkoxalatlösungen.

Zinkoxalat ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich aber in Lösungen von Alkalioxalaten. Man benützt diese Lösungen bei der Elektroanalyse des Zinks. Zur Ermittlung der Formel des gelösten Komplexes kann die Löslichkeit des Zinkoxalats in Lösungen eines Alkalioxalats dienen. Am bequemsten ist es, die Löslichkeit in Ammoniumoxalat zu bestimmen, weil hier der Zinkgehalt durch bloßes Eindampfen eines bestimmten Volumens der gesättigten Lösung, Glühen des Rückstandes und Wägung des entstandenen Zinkoxyds ermittelt werden konnte.

Löslichkeit des Zinkoxalats in Ammoniumoxalat bei 25°.

(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ Mol-normal	Zn Mol in Liter	K	
		$n-m = 1$	$n-m = 2$
0.25	0.0257	8.73	1.53
0.20	0.0174	10.50	1.57
0.15	0.01055	13.22	1.57
0.10	0.0055	17.18	1.44
0.05	0.0022	21.72	0.95

Ist die Formel des Komplexions $Zn_m(C_2O_4)_n$, so ist dieses in der Lösung zum kleinen Teil in die Einzelionen Zn und C_2O_4 gespalten, die mit dem Komplexion in dem Gleichgewichtsverhältnis stehen

$$[Zn]^m \cdot [C_2O_4]^n = k_1 D,$$

wo die in [] befindlichen Formeln die Konzentrationen der Einzelionen, D die des Komplexions und k_1 die Dissoziationskonstante des Komplexes bedeuten. Da andererseits die Lösung mit Zinkoxalat gesättigt ist, muß auch die Beziehung gelten

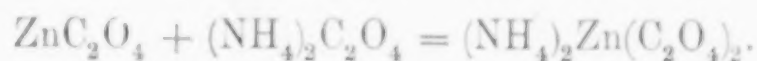
$$[Zn] [C_2O_4] = k_2,$$

wo k_2 das Löslichkeitsprodukt des Zinkoxalats ist. Aus beiden Gleichungen ergibt sich:

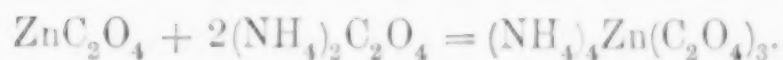
$$[C_2O_4]^{n-m} : D = k_1 : k_2^m = K.$$

¹ Z. anorg. Chem. 39 (1904), 197.

Es wurde K unter den beiden Annahmen $n - m = 1$ und $n - m = 2$ berechnet. Nach elektromotorischen Messungen, über die weiter unten berichtet wird, ist $m = 1$. Wenn $n - m = 1$ ist, muß $n = 2$ sein. Dann bildet sich ein Molekül des Komplexsalzes nach der Gleichung:

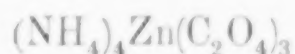


Ist $n - m = 2$, so bildet es sich nach der Gleichung:

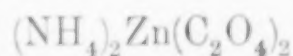


Im ersteren Falle wird also für jedes gelöste Atom Zink 1, im letzteren werden zwei Moleküle Ammoniumoxalats gebunden und müssen bei der Berechnung des freien Oxalats von der Menge des angewandten Ammoniumoxalats in Abzug gebracht werden, was bei der Berechnung der beiden Werte für K erfolgte. Für die Ionenkonzentrationen wurden die Gesamtkonzentrationen eingesetzt. Dafs dies zulässig ist, ergibt sich aus Überlegungen, die den von BODLÄNDER und EBERLEIN (l. c.) angestellten analog sind.

Man erkennt, dafs eine Konstanz nur für die drei konzentriertesten Lösungen besteht, wenn $n - m = 2$ gesetzt wird. Die unter der Annahme $n - m = 1$ berechneten Werte von K nehmen stark mit steigender Verdünnung zu, während sie in der anderen Spalte bei den verdünntesten Lösungen abnehmen. Man wird hieraus schliessen müssen, dafs — wenn $m = 1$ ist — in Lösungen mit mehr als 0.15 freiem Oxalat das komplexe Salz die Formel



besitzt, während in den verdünnteren Lösungen daneben noch Moleküle



vorhanden sind. Dieser Schluss wird durch die elektromotorischen Messungen bestätigt.

Dafs in der allgemeinen Formel des Komplexes $m = 1$ ist, dafs also das Komplexmolekül nur ein Atom Zink enthält, ergibt sich aus der Messung von Konzentrationsketten mit Zinkelektroden, in denen die beiden Lösungen für freies Oxalat gleiche Konzentration besitzen, für das Komplexsalz verschiedene Konzentration. Da wie oben die Bedingung gilt:

$$[\text{Zn}]^m[\text{C}_2\text{O}_4]^n = k_1 D,$$

mufs in zwei Lösungen, in denen $[C_2O_4]$ gleich ist, die Konzentration der Komplexionen der m -ten Potenz der Konzentration der Zinkionen proportional sein, woraus sich ergibt:

$$E = 0.029 \log \frac{[Zn]_1}{[Zn]_2} = \frac{0.029}{m} \log \frac{D_1}{D_2}$$

$$m = \frac{0.029}{E} \log \frac{D_1}{D_2}.$$

Nach dieser Formel wurde m aus folgenden Messungen berechnet:

$K_2C_2O_4$	Komplexsalz		E K	m
	I	II		
0.25	0.00946	0.00473	0.0110	0.87
0.25	0.00946	0.00189	0.0201	1.00
0.125	0.00473	0.00236	0.0085	1.02
0.125	0.00946	0.00189	0.0185	1.10

Aus Konzentrationsketten von Lösungen mit gleichem Gehalt an Komplexsalz, aber verschiedenem Gehalt an freiem Oxalat, kann man das Verhältnis $n:m$ berechnen. Es gilt für zwei Lösungen

$$\frac{[Zn]_1^m [C_2O_4]_1^n}{[D]_1} = k_1 = \frac{[Zn]_2^m [C_2O_4]_2^n}{[D]_2}.$$

Für $D_1 = D_2$ folgt hieraus:

$$[Zn]_1 : [Zn]_2 = ([C_2O_4]_2 : [C_2O_4]_1)^{\frac{n}{m}}$$

$$E = 0.029 \log \frac{[Zn]_1}{[Zn]_2} = \frac{0.029}{m} n \log \frac{[C_2O_4]_2}{[C_2O_4]_1}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{0.029}{E} \log \frac{[C_2O_4]_2}{[C_2O_4]_1}.$$

Bei diesen Konzentrationsketten mufs noch der Wert der Kette berücksichtigt werden, der an der Berührungsstelle der Kaliumoxalatlösungen verschiedener Konzentration auftritt. Der Wert dieser EK ist bekanntlich:

$$E = \frac{RT \cdot n}{2F} \ln \frac{[C_2O_4]_2}{[C_2O_4]_1}.$$

Da $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ und K nahezu gleichschnell wandern (63 und 64), ist die Überföhrungszahl $n = \frac{1}{2}$ und mithin das Korrektionsglied:

$$E = \frac{0.058}{4} \log \frac{[\text{C}_2\text{O}_4]_2}{[\text{C}_2\text{O}_4]_1}$$

Um dieses Glied erh6ht sich die EK der reinen Konzentrationskette; es mu6 also f6r deren Berechnung von den beobachteten Werten abgezogen werden, was in der folgenden Tabelle geschehen ist.

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ I		$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ II		Zn	E	E	$\frac{n}{m}$
angew.	korr.	angew.	korr.		gef.	korr.	
0.5	0.4887	0.25	0.2385	0.00575	0.00310	0.0265	2.84
0.5	0.4919	0.175	0.1969	0.00404	0.0445	0.0377	2.76
0.25	0.2212	0.125	0.0962	0.0144	0.0320	0.0272	2.85
0.125	0.1106	0.0625	0.0481	0.0072	0.0295	0.0243	2.34

Von den angewandten Konzentrationen des Kaliumoxalats mu6te das doppelte des als Zinkoxalat zugesetzten Zinkgehaltes abgezogen werden, damit man die Menge des freien Oxalats erh6lt, sofern das komplexe Oxalat die Formel $\text{K}_4\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ besitzt. Daf6 dies der Hauptsache nach der Fall ist, ergeben die Zahlen der letzten Spalte. Die Ber6cksichtigung der nicht genau bekannten Dissoziation von einfachem und komplexem Salz w6rde die Werte $n:m$ der drei noch n6her bringen. In den f6r freies Oxalat verd6nntesten L6sungen scheint neben dem Komplex $\text{K}_4\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ noch der Komplex $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ zu bestehen, was auch dem Ergebnis der L6slichkeitsbestimmungen entspricht. Im festen Zustande ist nur das letztere Salz und die entsprechende Ammoniumverbindung bekannt.

Zur Messung der Dissoziation des Komplexes $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ wurden die Spannungen von Oxalatl6sungen gegen die $\frac{1}{10}$ -Kalomel-elektrode gemessen. So gab eine f6r Zn 0.0144-, f6r freies Oxalat 0.2212-normale L6sung gegen diese Elektrode den Wert 1.3341 Volt mithin gegen eine f6r Zinkionen normale L6sung die Spannung $1.334 - 1.108 = 0.226$ Volt. Nach der Formel

$$E = 0.226 = 0.029 \log (1 : [\text{Zn}])$$

ergibt sich daraus die Konzentration der freien Zinkionen in der Oxalatl6sung zu $1.7 \cdot 10^{-8}$. Als Dissoziationskonstante des Komplexes $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ erh6lt man hieraus den Wert:

$$k_1 = \frac{[\text{Zn}][\text{C}_2\text{O}_4]^3}{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]} = \frac{1.7 \cdot 10^{-8} \cdot (0.2212)^3 \cdot 0.63}{0.0144} = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

0.63 ist der Dissoziationsgrad des Oxalats, der aus den von BODLÄNDER und EBERLEIN erörterten Gründen hier mit der ersten Potenz einzusetzen ist.

Oben war gezeigt worden, daß die Konstante der Löslichkeitsversuche:

$$K = 1.57 = k_1 : k_2^m = 7.1 \cdot 10^{-9} : k_2^m$$

ist. Da $m = 1$ ist, kann man hieraus das Löslichkeitsprodukt des Zinkoxalats berechnen. Es ergibt sich

$$k_2 = 4.6 \cdot 10^{-9}.$$

Die Löslichkeit des Zinkoxalats in Wasser ist demnach die Wurzel hieraus, also $7 \cdot 10^{-5}$. Ein Liter Wasser löst $7 \cdot 10^{-5} \cdot 153.4 = 0.0107$ g ZnC_2O_4 .

F. KOHLRAUSCH¹ hat die Leitfähigkeit der gesättigten wässerigen Lösung von Zinkoxalat bei 25° zu 10^{-5} bestimmt. Da bei dieser Temperatur die Wanderungsgeschwindigkeit der Zinkionen 54, die der Oxalationen 75.8 ist, ergibt sich die molekulare Leitfähigkeit bei vollkommener Dissoziation zu 129.8 und somit die Löslichkeit aus

$$L \cdot 0.1298 = 10^{-5},$$

$$L = 7.7 \cdot 10^{-5}.$$

Diese Zahl stimmt gut mit dem aus unseren Messungen auf ganz anderem Wege erhaltenen $7 \cdot 10^{-5}$ überein, wodurch die Formel des Komplexsalzes wie die berechnete Dissoziationskonstante bestätigt werden.

Die Spannung von Zink gegen eine Lösung mit den Konzentrationen $[\text{C}_2\text{O}_4]$ und D für freie Oxalat- und für Komplexe ergibt sich bezogen auf die Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenlösung zu:

$$E = 1.006 - 0.029 \log \frac{D}{[\text{C}_2\text{O}_4]^3}.$$

Ist die Lösung für Oxalationen normal, so ist die Spannung:

$$E = 1.006 - 0.029 \log D.$$

Da die Spannung von Zink gegen eine Lösung von Zinkionen

$$E = 0.770 - 0.029 \log [\text{Zn}].$$

¹ Zeitschr. phys. Chem. 44 (1903), 245.

beträgt, so braucht man bei gleichem Zinkgehalt beider Lösungen eine um 0,236 Volt höhere Spannung, um Zink aus der komplexen Lösung als um es aus der Sulfatlösung abzuscheiden. Ist die Lösung für Oxalationen nur 0,1-molar, so erniedrigt sich die Differenz auf 0,149 Volt. Trotzdem also Zink in der Oxalatlösung unedler ist als in der Sulfatlösung, erfolgt doch die elektrolytische Abscheidung glatter, weil bei der Elektrolyse der Sulfatlösung Schwefelsäure frei wird. Dadurch wird die Wasserstoffkonzentration größer und die Entladungsspannung der Wasserstoffionen sinkt, so daß immer mehr von der Stromarbeit auf die Wasserstoffentwicklung verwendet wird. Bei der Elektrolyse der Oxalatlösung überwiegt anfänglich die Tendenz zur Wasserstoffabscheidung die zur Zinkabscheidung mehr als in der Sulfatlösung. Aber im Laufe der Elektrolyse wird der Überschufs nicht wie bei der Sulfatlösung größer, sondern bleibt nahe konstant, weil die Oxalsäure, namentlich in Gegenwart von neutralem Oxalat eine schwache Säure ist und zudem an der Anode zerstört wird. Hierzu kommt, daß ganz allgemein komplexe Salze aus Gründen, die DANNEEL¹ erörtert hat, besser haftende Niederschläge geben.

II. Lösungen des Zinks in Natriumhydroxyd.

Es erschien in mannigfacher Hinsicht interessant, den Zustand des Zinks in seinen alkalischen Lösungen zu untersuchen und insbesondere die Spannungen zu messen, die zur Abscheidung des Zinks aus diesen Lösungen notwendig sind. Ein Weg zur Entscheidung der Frage über die Beschaffenheit des gelösten Zinksalzes schien sich in der Untersuchung der Löslichkeit von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in Natriumhydroxyd von wechselnder Konzentration zu bieten. Es wurden auch einige Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Während ich damit beschäftigt war, erschienen aber die Untersuchungen von HERZ² und HANTZSCH,³ aus denen hervorging, daß diese Versuche aussichtslos sind, weil der Zustand des Bodenkörpers sich allmählich ändert und sich nur sehr langsam einem stationären Zustande nähert. Auch ich hatte beobachtet, daß die Lösung des gefällten Zinkhydroxyds und auch des geglühten Zinkoxyds in Natriumhydroxyd allmählich abnimmt.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 760.

² *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 474.

³ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 338.

Es wurden deshalb nur die elektromotorischen Kräfte des Zinks gegen Lösungen mit einem wechselnden Gehalt an gelöstem Zink und überschüssigem Ätznatron gemessen. Dabei stellte sich noch in höherem Maße als in den Oxalatlösungen die Unmöglichkeit heraus, Zinkelektroden herzustellen, die auch bei völligem Ausschluss des Luftsauerstoffs konstante Spannungen aufwiesen. Die Einzelwerte der Konzentrationsketten lagen bei gleicher Zusammensetzung bis um 5 Millivolt auseinander. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte.

Versuche mit konstantem Zink- und wechselndem Hydroxylgehalt.

Zink	NaOH I		NaOH II		E		$\frac{n}{m}$
	angew.	korr.	angew.	korr.	beob.	korr.	
0.0097	1.94	1.93	0.96	0.95	0.022	0.029	4.0
0.0097	0.96	0.95	0.47	0.46	0.022	0.032	3.8
0.0097	0.96	0.95	0.37	0.36	0.031	0.044	4.0
0.0097	0.96	0.95	0.186	0.176	0.047	0.071	3.5
0.00484	1.95	1.945	0.97	0.965	0.028	0.036	5.1
0.00484	0.97	0.965	0.48	0.475	0.018	0.028	3.4
0.00484	0.97	0.965	0.186	0.181	0.052	0.076	3.7
0.00484	0.97	0.965	0.093	0.088	0.059	0.094	3.3
0.0024	0.97	0.9676	0.093	0.0906	0.060	0.094	3.3
0.012	0.465	0.453	0.22	0.208	0.030	0.041	4.4
0.0097	0.37	0.36	0.186	0.186	0.016	0.025	3.2

Die Lösungen wurden durch Auflösen von wasserfreiem, reinem Zinkoxyd in Ätznatron hergestellt, das von Karbonat frei war und davon freigehalten wurde. Dabei bindet ein Molekül ZnO ein oder zwei Moleküle NaOH, je nachdem die Reaktionen stattfinden:



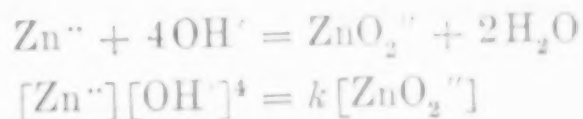
oder



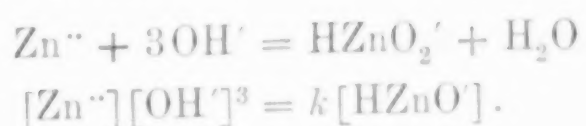
Das freie Alkali wurde unter der Annahme berechnet, daß nur ein Hydroxyl gebunden wird. Es mußte die Flüssigkeitskette berücksichtigt werden, da die Wanderungsgeschwindigkeiten von OH und Na so sehr verschieden sind. Ihr Wert ist bekanntlich:

$$\frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{43.5 - 174}{43.5 + 174} \cdot 0.058 \log \frac{p_1}{p_2} \\ - 0.035 \log \frac{[\text{OH}]_2}{[\text{OH}]_1} \text{ Volt,}$$

wo 43.5 und 174 die Wanderungsgeschwindigkeiten von Na' und OH' sind. Die beobachtete EK ist also um $0.035 \log p_1 : p_2$ Volt kleiner als die reine Konzentrationskette. Die eigentliche Konzentrationskette ergibt sich aus dem Gleichgewicht:



oder aus dem Gleichgewicht:



Wenn beide Lösungen gleich viel gelöstes Zink enthalten, ist die Konzentration der Zinkionen umgekehrt der vierten oder dritten Potenz der Hydroxylionen proportional. Nun ist die EK:

$$E = 0.029 \log [\text{Zn}]_1 : [\text{Zn}]_2 = 0.029 n \log [\text{OH}]_2 : [\text{OH}]_1$$

$$n = \frac{E}{0.029 \log [\text{OH}]_2 : [\text{OH}]_1}$$

Dabei ist der Wert von E der um den Betrag der Flüssigkeitskette korrigierte. Eine kleine weitere Korrektion bedingt noch der Dissoziationsgrad.

Man erkennt, daß der Wert von n meist zwischen drei und vier liegt und zwar im Durchschnitt näher der vier. Es zeigt sich auch, daß, je verdünnter die Lösungen sind, der Wert immer näher an drei reicht. Man wird daraus schließen müssen, daß in den für Ätznatron konzentrierten Lösungen das Zinkhydroxyd als zweiwertige Säure fungiert und Salze der Formel Na_2ZnO_2 bildet, daß diese aber in den verdünnteren Lösungen zum Teil hydrolysiert sind, also die Formel NaHZnO_2 besitzen. Nur die letztere Verbindung hat FÖRSTER¹ kristallisiert erhalten. Beide Verbindungen sind nur in Gegenwart eines Überschusses von Alkali beständig. HANTZSCH² kommt auf Grund von Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit zu dem Schluß, daß die Lösungen des Zinkoxyds in Alkalien vorwiegend kolloidale Lösungen von Zinkhydroxyd seien. Wenn das der Fall wäre, könnte nicht der Gehalt der Lösung an Zinkionen in gesetzmäßiger Weise von der Menge der Hydroxylionen abhängen.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899), 301.

² *Z. anorg. Chem.* **30** (1901), 302.

Es wurde im vorstehenden die Annahme gemacht, daß die komplexen Moleküle nur ein Atom Zink enthalten. Diese Annahme liefs sich nicht mit Sicherheit beweisen, weil die EK von Lösungen gleicher Hydroxyl- und wechselnder Zinkkonzentration zu klein und deshalb durch die unregelmäßigen Schwankungen der Potentiale zu sehr belastet sind.

Zur Bestimmung der Zahl der Zinkionen in den Zinklösungen wurde die EK von Zink in diesen Lösungen gegen die $\frac{1}{10}$ Normal-elektrode wiederholt gemessen. Als Mittelwert ergab sich für eine für Hydroxylionen normale, für Zinkationen 0.01 normale Lösung 1.526 Volt. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode = 0 würde sich daraus die Spannung des Zinks zu

$$1.130 - 0.029 \log \frac{[\text{ZnO}_2]}{[\text{OH}]^4} \text{ Volt }^1$$

ergeben, soweit die Lösungen, was für ziemlich konzentrierte Lösungen zutrifft, die Ionen ZnO_2'' enthalten.

Verglichen mit einer Zinkelektrode in normaler Zinkionenlösung, deren Spannung auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen 0.77 Volt ist, ist die Spannung des Zinks in der Zinkatlösung demnach:

$$0.36 - 0.029 \log [\text{ZnO}_2] : [\text{OH}]^4,$$

woraus sich als Konzentration der Zinkionen in einer für OH' normalen, für ZnO_2'' 0.01-normalen Lösung der Wert $4 \cdot 10^{-15}$ ergibt. Demnach ist die Konstante der Dissoziation der Zinkationen:

$$\begin{aligned} \text{ZnO}_2'' + 2\text{H}_2\text{O} &= \text{Zn}'' + 4\text{OH}' \\ \frac{[\text{Zn}][\text{OH}]^4}{[\text{ZnO}_2]''} &= \frac{4 \cdot 10^{-15.1}}{0.01} = 4 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

und die Beständigkeitskonstante $2.5 \cdot 10^{-12}$.

Bekanntlich sind zahlreiche Verfahren zur technischen Gewinnung des Zinks vorgeschlagen worden, bei denen Natriumhydroxyd als Lösungsmittel für ZnO dient.

Wenn man Zink aus einer für Hydroxylionen normalen, für Zinksalz 0.01 *n* Lösung abscheidet, braucht man, bezogen auf die Wasserstoffelektrode, 1.188 Volt, zur Abscheidung des Wasserstoffs aus derselben Lösung 0.8 Volt. Es ist also der Wasserstoff in dieser Lösung um 0.388 Volt edler.

¹ Die früher mitgeteilten Formel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3991 ist hiernach zu korrigieren.

Wenn man Zink aus einer neutralen Lösung, welche für Zinkionen $0.01\ n$ ist, abscheidet, braucht man 0.828 Volt. Für Wasserstoff aus derselben Lösung 0.4 Volt. Es ist also hier der Wasserstoff um 0.428 Volt edler. Der Unterschied ist nicht sehr beträchtlich und zeigt, daß die Wasserstoffentladung bei der Zinkelektrolyse in alkalischer Lösung keine gröfsere Rolle spielen wird als in neutraler Lösung.

Wenn man mit unlöslicher Anode elektrolysiert, braucht man für die Zerlegung des Zinksalzes in n alkalischer Lösung an der Anode 0.3 Volt, an der Kathode 1.188 Volt, im ganzen also 1.488 Volt, als geringste Spannung.

In neutraler Lösung braucht man an der Anode 0.7 Volt zur Sauerstoffentwicklung, an der Kathode 0.828, im ganzen also 1.528 Volt. Es besteht also auch hier kein grofser Unterschied in der Energie, die für die Elektrolyse theoretisch nötig ist. Praktisch wird für die Entscheidung zwischen beiden Lösungsmitteln in Betracht kommen, in welcher Form das Zink aus ihnen abgeschieden wird und wie weit die in jedem Falle zur Verhinderung der Wasserstoffabscheidung notwendige Überspannung des Zinks in dem einen oder anderen Falle durch Verunreinigungen herabgedrückt werden kann.

Es scheint, daß die Überspannung des Zinks in alkalischer Lösung leichter verloren geht. Das geht daraus hervor, daß Zink in neutralen Sulfatlösungen bekanntlich eine Elektrode von sehr guter Konstanz ist, wie durch seine Verwendung zu Normalelementen bewiesen wird, obwohl doch in ihnen der Wasserstoff mit einer Energie, die nahezu 0.4 Volt entspricht, verdrängt werden müfste, so lange die Lösung verdünnt ist. In einer gesättigten Zinksulfatlösung ist allerdings die Energie, mit der Wasserstoff verdrängt wird, um zirka 0.05 Volt kleiner. In alkalischer Lösung ist die treibende Kraft für die Wasserstoffentwicklung etwa ebensogrofs. Trotzdem sind auch gut amalgamierte Zinkelektroden in alkalischen Lösungen ziemlich unbeständig, was nur durch Wasserstoffentwicklung verursacht werden kann. Damit hängt auch wahrscheinlich die Schwammbildung zusammen, die, wie FÖRSTER gezeigt hat, in alkalischer Lösung stärker ist als in neutraler.

Im Kupronelement dient als Lösungselektrode bekanntlich Zink in alkalischer Zinkatlösung gegen Kupfer, das mit Cu_2O bedeckt ist. Wenn der durch das Zink verdrängte Wasserstoff am positiven Pol durch den Sauerstoff der Luft depolarisiert würde, würde die

Spannung des Elementes $0.36 + 1.1 = 1.46$ Volt betragen, da die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff 1.1 Volt liefert. In Wirklichkeit wird zu Beginn eine elektromotorische Kraft von etwas über 1.0 Volt erhalten; später von 0.85 Volt. Der Unterschied gegen den berechneten Wert entspricht dem Verluste an freier Energie bei Vereinigung des Luft-Sauerstoff mit dem Cu, die also etwa 0.6 Volt entsprechen würde.

III. Lösungen des Zinks in Cyankalium.

Bei der Anwendung der elektrometrischen Methode auf die Untersuchungen des Zustandes der komplexen Kalium-Zinkcyanide in ihren wässrigen Lösungen ergaben sich Schwierigkeiten durch die Inkonstanz der Zinkelektroden in diesen Lösungen, trotzdem bei vollständigem Luftausschluß in der schon früher angegebenen Weise gearbeitet wurde. Zink entwickelt in den Lösungen von Cyankalium Wasserstoff. Die Gasentwicklung ist an verschiedenen Zinkoberflächen verschieden stark. Da durch die Auflösung des Zinks Cyankalium verbraucht wird, so muß sich die Menge des freien Cyankaliums in der Nähe der freien Elektrode ändern. Sie wird sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten ändern, je nach der Beschaffenheit des Metalls. Nun hängt, wie wir sehen werden, die Spannung des Zinks gegen die Lösungen sehr stark von der Konzentration der freien CN-Ionen ab. Die Konzentration der Zinkionen sinkt auf den 16. Teil, wenn die Menge der CN-Ionen auf das Doppelte steigt. Es wird daher ein kleiner Unterschied in der Auflösungs geschwindigkeit des Zinks die elektromotorische Kraft sehr erheblich beeinflussen. Um den hieraus erwachsenden Fehler möglichst gering zu machen, wurden möglichst reines Zink mit glatter Oberfläche, amalgamierte Zinkstäbe und Zinkamalgame von verschiedenem Zinkgehalt verwendet. Es wurden ferner die Oberflächen des Zinks durch Übergießen mit Paraffin verkleinert, und die Lösung wurde während der Messungen fortwährend durch Hindurchleiten eines Wasserstoffstromes stärker oder schwächer umgerührt. In keinem Falle gelang es aber, zwei Zinkelektroden, die in Lösungen gleicher Zusammensetzung tauchten, auf die Dauer gleich zu erhalten. Bald war die eine, bald die andere Lösungselektrode und die Spannung der beiden Elektroden gegeneinander erreichte sogar, auch wenn sie möglichst gleich hergestellt waren, Werte bis 50 Millivolt. Die konstantesten Werte erhielt man mit etwa 10%igem Zinkamalgam.

Es war unter diesen Umständen nicht möglich, zuverlässige Werte für die Anzahl der Zinkatome im komplexen Ion zu erhalten. Die einfachste und wahrscheinlichste Annahme ist, daß ein Zinkatom in jedem komplexen Ion vorhanden ist. Das würde für zwei Lösungen von gleichem Cyangehalt, deren Gehalt an Zinkdoppelsalz im Verhältnis 1:10 steht, nur eine elektromotorische Kraft von 0.0287 Volt ergeben, also Werte, die den Fehlergrenzen ziemlich nahe stehen. In Wirklichkeit beobachtete man in vielen Fällen, daß die elektromotorische Kraft des Zinkamalgams bei gleichem Cyangehalt der Lösungen gegen eine für das komplexe Salz konzentriertere Lösung größer war als für die verdünntere Lösung, während nach der Theorie das Gegenteil der Fall sein müßte. In anderen Fällen wurde wieder das normale Vorzeichen der Ladungen beobachtet.

Die beobachteten Werte liegen bei dem Verhältnis der Doppelsalz-Konzentrationen von 1:5 zwischen 10 und 20 Millivolt in der einen oder anderen Richtung.

Wenn Lösungen untersucht wurden, die für Zink gleiche, für Cyankalium aber verschiedene Konzentrationen besaßen, ergab sich immer, der Theorie entsprechend, daß das Zink in der für Cyanid konzentrierteren Lösung positiver Pol ist. Es wurden aber auch keine konstanten Zahlen erhalten, so daß es nicht möglich war zu entscheiden, nach welcher Potenz der Cyankonzentration der Gehalt der Lösung an Zinkionen umgekehrt proportional ist.

Da mithin auf diesem Wege die Formel des gelösten Komplexes nicht ermittelt werden konnte, wurde geprüft, ob das Salz $K_2Zn(CN)_4$ sich unter Aufnahme oder Abgabe von Cyanionen löst. Es wurde eine von MORGAN¹ angewandte Methode benutzt. Diese beruht darauf, daß die Spannung des Silbers gegen eine Lösung von Kaliumsilbercyanid in hohem Maße von der Konzentration der daneben vorhandenen freien Cyanionen abhängt. Das Gesetz dieser Abhängigkeit wurde kürzlich genauer von BODLÄNDER und EBERLEIN ermittelt. Diese zeigten auch, daß man quantitative Schlüsse aus den Messungen nur ziehen kann, wenn man dabei die Einwirkung des freien Sauerstoffs völlig ausschließt.

Es wurde nach ihrer Methode gearbeitet und es wurden zunächst zwei Silberelektroden gegeneinander gemessen, die sich in zwei Schenkeln eines U-Rohres befanden, die beide dieselbe Lösung von Kaliumsilbercyanid enthielten. Die Spannung war kleiner als

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 513.

0.001 Volt. Dann wurden zu der einen Lösung gewisse Mengen einer rein wässrigen Lösung von Kaliumzinkcyanid gegeben und zu der anderen gleichviel Wasser. Wenn nun das Kaliumzinkcyanid als solches in der Lösung vorhanden wäre, hätte es keine Einwirkung auf die Spannung der Elektroden hervorrufen dürfen. Wenn es aber zum Teil oder vollständig in KZn(CN)_3 und KCN gespalten war, mußte die Lösung, zu der es zugesetzt war, jetzt einen höheren Gehalt an freien CNK enthalten und das in ihr befindliche Silber mußte infolgedessen Lösungselektrode werden. Das ergab sich in allen Fällen.

Der Einfluß des Zinksalzzusatzes mußte um so kleiner sein, je größer der Gehalt an freiem Cyankalium in der angewandten Silberlösung war, weil ja die elektromoterische Kraft von dem Verhältnis der Cyankonzentrationen abhängt.

Als zu einer von überschüssigem Cyankalium freier Lösung von Kaliumsilbercyanid, KAg(CN)_2 eine Lösung von Kaliumzinkcyanid, $\text{K}_2\text{Zn(CN)}_4$ gesetzt wurde, die ebenfalls kein überschüssiges Cyankalium enthielt, ergab sich, daß das Metall in der zinkhaltigen Flüssigkeit Lösungelektrode war und daß die Spannung gegen das Silber in der zinkfreien Lösung 0.361 Volt betrug. Beide Lösungen waren für KAg(CN)_2 0.066-normal, die eine für $\text{K}_2\text{Zn(CN)}_4$ 0.033-normal. Aus der Formel:

$$E = 0.116 \log [\text{CN}]_1 : [\text{CN}]_2,$$

die für gleiche Konzentration an KAg(CN)_2 und verschiedene Cyanionen-Konzentration bei Anwendung von Silberelektroden gilt, ergibt sich, daß die zinkhaltige Lösung etwa 1300 mal so viel freie Cyanionen enthält als die zinkfreie. Jedenfalls hatte also das Salz $\text{K}_2\text{Zn(CN)}_4$ eine nicht unbeträchtliche Menge Cyankalium unter Übergang in KZn(CN)_3 abgespalten, die aber nicht genau zu berechnen ist, weil sich die Menge der Cyanionen in der rein wässrigen Kaliumsilbercyanidlösung nicht genau feststellen läßt. Die von MORGAN berechnete Zahl 0.00276 ist unzuverlässig; nach ihr würde die Konzentration der freien Cyanionen in der zinkhaltigen Lösung 0.36-n. sein müssen, während sie nur 0.132-n. sein könnte, auch wenn das gesamte Kaliumzinkcyanid in freie Zink- und freie Cyanionen gespalten wäre.

Jedenfalls ergibt der Versuch, daß eine gewisse Menge Cyanionen von den Ionen Zn(CN)_4 abgespalten wird. Dasselbe tritt auch ein, wenn den Lösungen vorher eine gewisse Menge freies Cyankalium

zugesetzt war. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß, auch wenn die Lösungen schon freies Cyankalium in merklicher Menge enthalten, ein Zusatz von $K_2Zn(CN)_4$ die Menge der Cyanionen noch vermehrt und bewirkt, daß das Silber in der zinkhaltigen Lösung negativer Pol wird.

Konzentrationsketten aus Lösungen von Kaliumsilbercyanid in Cyankalium, gemessen mit Silberelektroden bei Zusatz von Kaliumzinkcyanid.

Konzentration des $Ag(CN)_2K$ normal	Konzentration des Zinksalzes Mol. normal	Konzentration des Cyankaliums normal	Spannung des Ag an der Zinklösung	Beob. Elektr. Volt	Berechnete Menge des abgespalten. CN
0.05	0.0487	0.0125	neg.	0.012	0.0035
0.04	0.0285	0.030	neg.	0.005	0.0032
0.05	0.0243	0.0125	neg.	0.006	0.0016

Steigert man die Menge des Cyankaliums noch weiter, so wird die Spannung null. Eine Umkehrung der Pole, die man auf Bildung von Ionen $Zn(CN)_5'''$ hätte deuten müssen, wurde nie beobachtet. Die Vermehrung der Cyanionen ist nicht sehr beträchtlich. Die letzte Spalte zeigt, daß 0.0487 Moleküle $K_2Zn(CN)_4$ 0.0035 Cyanionen abspalten, also zu etwa 7% in $KZn(CN)_3$ und KCN gespalten sind. Ist von vornherein die Cyankonzentration größer, so wird durch sie die Spaltung des Kaliumzinkcyanids zurückgedrängt. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß in rein wässriger 0.05-normaler Lösung das Salz $K_2Zn(CN)_4$ zu etwa 16% in KCN und $KZn(CN)_3$ gespalten wäre.

Ähnliche Ergebnisse hatten Versuche, in denen der Einfluß des Zusatzes von Kaliumzinkcyanid zu einer Lösung von Kaliumquecksilbercyanid auf deren Spannung gegen Quecksilber gemessen wurde. Auch hier spaltete das Zinksalz Cyanionen ab und machte dadurch das Quecksilber unedler. Die erhaltenen Spannungen führen zu etwa den gleichen Werten für die Dissoziation des Kaliumzinkcyanids, wie die mit den Silberlösungen und es ergibt sich auch aus ihnen, daß je nach der Konzentration 10—20% des gelösten Kaliumzinkcyanids $K_2Zn(CN)_4$ in $KZn(CN)_3$ und KCN gespalten sind und daß ein kleiner Überschuss von Cyankalium diese Dissoziation weitgehend zurückdrängt. Im festen Zustande ist außer den Salzen des Ions $Zn(CN)_4''$, $K_2Zn(CN)_4$ und $BaZn(CN)_4$ auch ein solches des Ions $Zn(CN)_3'$ $NaZn(CN)_3$ bekannt.

Zur Bestimmung der Anzahl der Zinkionen in den Lösungen der komplexen Zinkcyanide wurde eine sehr große Anzahl Messungen der Spannungen gegen die $\frac{1}{10}$ -normal Kalomelektrode vorgenommen. Da die Einzelmessungen schwankende Werte gaben, wurden aus diesen Messungen Mittelwerte genommen, die zu der Formel führten:

$$E = 1.287 - 0.029 \log \frac{D}{[\text{CN}]^3}$$

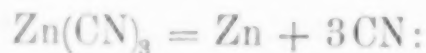
$$\text{oder } E = 1.320 - 0.029 \log \frac{D}{[\text{CN}]^4},$$

wobei E sich auf die Normalwasserstoffelektrode $= 0$ bezieht. Wie die folgende Tabelle der Einzelmessungen ergibt, schmiegen sich die nach der ersten Formel berechneten Werte den Einzelmessungen besser an. Die zweite Formel ist theoretisch besser begründet, weil bei Gegenwart von Cyankalium die Hauptmenge des Zinks in Form von Ionen $\text{Zn}(\text{CN})_4$ vorhanden ist. Die durch die Inkonzistenz der Zinkelektroden bedingten Abweichungen von den Mittelwerten sind in beiden Fällen ziemlich beträchtlich.

(S. Tabelle, S. 353.)

Aus dem Mittelwert 1.625 gegen die 0.1-normale Kalomelektrode erhält man den Wert 1.287 gegen die Normalwasserstoffelektrode und daraus den Wert 0.52 gegen die Normalzinkelektrode. Daraus ergibt sich, daß in einer für Zinksalz 0.1 Mol. normalen Lösung und für CN-Ionen normalen Lösung die Konzentration der Zinkionen $= 3 \cdot 10^{-19}$ beträgt.

Die Beständigkeitskonstante des komplexen Ions ist entsprechend der Dissoziationsgleichung:



$$k = \frac{\text{Zn}(\text{CN})_3}{[\text{CN}]^3[\text{Zn}]} = \frac{0.1}{1^3 \cdot 3 \cdot 10^{-19}} = 3 \cdot 3 \cdot 10^{17}.$$

Aus diesem Werte kann man nun die freie Bildungsenergie von 1 g-Ion des Komplexes aus Zink-Ionen und CN-Ionen bei normaler Konzentration nach der Formel

$$RT \ln 3 \cdot 3 \cdot 10^{17}$$

bestimmen.

Potentialdifferenzen des Zinks in verschiedenen Lösungen von Kaliumzinkcyanid in Cyankalium gegen die $1/10$ Normalelektrode.

Konzentr. des Zinksalzes	Konzentr. d. Cyankaliums wenn $n = 3$	Dissoz.- Grad α_3	Konz. des CNK wenn $n = 4$	Dissoz.- Grad α_4	Beobachtete E K E	Berechnete E K für $n = 3$	Diff. gegen die beob. E K	Berechnete CK für $n = 4$ $E(CN)_4$	Diff. gegen die beob. E K
0.033	0.7	0.77	0.666	0.77	1.650	1.643	+7	1.657	-7
0.05	0.55	0.78	0.5	0.78	1.615	1.630	-15	1.648	-33
0.033	0.533	0.78	0.5	0.78	1.635	1.633	+2	1.653	-18
0.025	0.525	0.78	0.5	0.78	1.647	1.638	+9	1.657	-10
0.0167	0.5167	0.78	0.5	0.78	1.6283	1.641	-13	1.662	-34
0.0125	0.5125	0.78	0.5	0.78	1.64	1.645	-5	1.666	-26
0.01	0.51	0.78	0.5	0.78	1.6148	1.646	-32	1.669	-55
0.00833	0.5083	0.78	0.5	0.78	1.621	1.650	-29	1.670	-49
0.0067	0.5067	0.79	0.5	0.78	1.618	1.652	-34	1.673	-55
0.05	0.3	0.80	0.25	0.81	1.575	1.608	-33	1.616	-41
0.025	0.275	0.81	0.25	0.81	1.635	1.615	+20	1.624	+11
0.0125	0.2625	0.81	0.25	0.81	1.628	1.621	+7	1.623	+5
0.025	0.150	0.84	0.125	0.85	1.612	1.592	+20	1.591	+21
0.045	0.145	0.84	0.1	0.85	1.591	1.584	+7	1.569	+22
0.0125	0.175	0.84	0.125	0.85	1.608	1.600	+10	1.600	+8
0.025	0.125	0.85	0.1	0.85	1.602	1.587	+15	1.581	+21
0.0225	0.1225	0.85	0.1	0.85	1.588	1.586	+2	1.582	+6
0.01125	0.1112	0.85	0.1	0.85	1.615	1.591	+24	1.591	+24
0.025	0.1083	0.85	0.083	0.86	1.550	1.580	-30	1.572	-22
0.0125	0.0958	0.86	0.083	0.86	1.596	1.586	+10	1.580	+16
0.025	0.0875	0.86	0.063	0.88	1.579	1.574	+5	1.561	+18
0.025	0.075	0.87	0.05	0.88	1.570	1.568	+2	1.548	+22
0.0125	0.075	0.87	0.0625	0.88	1.585	1.577	+8	1.570	+19
0.025	0.0666	0.87	0.042	0.89	1.578	1.564	+14	1.539	+39
0.025	0.0562	0.88	0.031	0.90	1.565	1.557	+8	1.525	+40
0.025	0.05	0.88	0.025	0.91	1.550	1.554	-4	1.514	+36
0.0125	0.0375	0.90	0.025	0.90	1.574	1.551	+23	1.522	+52
						$E_0 = 1.6250$	± 0.0144	$E_0 = 1.6580$	± 0.026

Diese ergibt sich für 18° Cal. zu

$$4.584 \cdot 291 \cdot \log 3.3 \cdot 10^{17} = 23300 \text{ cal.}$$

Aus den Versuchen mit Silberelektroden und Konzentrationsketten aus Kaliumsilbercyanidlösungen geht, wie eben ausgeführt, zweifellos hervor, daß das Kaliumzinkcyanid in den Lösungen stets freies Cyankalium abspaltet. Bindet man dieses CNK beständig, so muß der Zerfall weiter gehen. Fügt man AgNO_3 zu Lösungen von Kaliumzinkcyanid, so wird zunächst das freie Cyankalium in das Silberdoppelcyanid verwandelt. Es bleibt aber hierbei die Zersetzung nicht stehen, sondern es setzt sich das gesamte Zinkdoppelsalz mit dem AgNO_3 nach der Gleichung um:



Man kann deshalb das gesamte CN im $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit AgNO_3 titrieren, wie besondere Versuche ergeben haben, und es ist die Angabe von BETTEL¹ irrig, daß beim Titrieren der zinkhaltigen Cyankaliumlösungen von der Goldlaugerei mit Silbernitrat nur 7.9 % des im Zinkdoppelsalz enthaltenen CN mit dem Silber reagieren. Der Irrtum mag wohl dadurch veranlaßt sein, daß namentlich bei Anwendung konzentrierterer Lösungen eine Trübung eintritt, ehe das dem gesamten Cyangehalt entsprechende Silbernitrat zugesetzt ist. Diese Trübung rührt aber nicht von AgCN her, sondern von $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Ihr Auftreten wird vermieden, wenn man die zu titrierende Lösung vorher stark verdünnt. Es werden dann für jedes Molekül $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ genau 2 Moleküle AgNO_3 verbraucht.

Aus der Gegenwart von freiem Cyankalium in den Lösungen von Kaliumzinkcyanid erklärt sich auch die lösende Einwirkung der zinkhaltigen Laugen auf Gold. Das Zink selbst ist in diesen Laugen viel zu fest gebunden, als daß es durch Gold direkt verdrängt werden könnte. Nur der Teil des Cyankaliums, welcher aus dem Salz $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ abgespalten wird, kann eine lösende Wirkung auf das Gold ausüben. Hinzu kommt noch die Regenerierung des Cyankaliums aus dem Kaliumdoppelsalz durch die Gegenwart löslicher Sulfide in den Erzen, die Schwefelzink fällen. Alkalien dagegen können aus $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ -Lösungen kein Cyankalium regenerieren. Das ergibt sich aus der weit größeren Ionenkonzentration des Zinks in

¹ *Chem. News* 72 (1895), 286 u. 298. Vergl. auch v. USLAR u. ERLWEIN, Cyanidprozesse der Goldgewinnung, Halle 1903, S. 40.

Lösungen von Natronlauge. Umgekehrt würde Zink in alkalischer Lösung auf Zusatz von Cyankalium in das Zinkdoppelcyanid übergehen. Wie oben gezeigt wurde, ist die Konzentration der Zinkionen in einer für OH-Ionen normalen und für Zinkionen 0.1 normalen Lösung $4 \cdot 10^{-14}$, also 10^5 mal größer als in der entsprechenden Lösung des Zinkdoppelcyanids. Es werden also die Zinkionen durch die CN-Ionen so lange weggefangen werden, bis ein Gleichgewicht eintritt.

Bei gleichem Cyankalium- und Natriumhydroxydgehalt der Lösungen wird das Verhältnis des als Doppelcyanid zu dem als Zinkat vorhandenen Zink entsprechend den Komplexkonstanten $3.3 \cdot 10^{17}$ und $2.5 \cdot 10^{12}$ etwa $1.3 \cdot 10^5$ betragen. Noch etwas größer als in Lösungen des Zinkats ist die Konzentration der Zinkionen in Lösungen, die mit festem Zinkhydroxyd in Berührung sind. Es ist also noch weniger möglich, aus $K_2Zn(CN)_4$ -Lösungen $Zn(OH)_2$ durch Alkalien zu fällen.

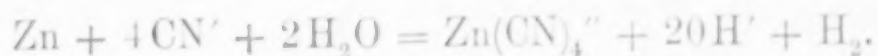
Aus der obigen Formel für die Spannung des Zinks in Cyankalilösungen gegen die $1/10$ Normalelektrode:

$$E = 1.625 - 0.029 \log \frac{D}{(CN)^3},$$

worin D die Menge des gelösten Zinksalzes in Gramm-Mol., CN die Menge der freien CN-Ionen bedeutet, läßt sich das Verhalten des Zinks gegen Cyankaliumlösungen, welches für die Prozesse der Goldgewinnung wichtig ist, leicht theoretisch ableiten. Am besten bezieht man den obigen Wert für E auf die normale Wasserstoffelektrode. Es ist dann:

$$E = 1.287 - 0.029 \log \frac{D}{(CN)^3}.$$

Es muß durch Zink in Lösung von Cyankalium Wasserstoff entwickelt werden, weil bei der Auflösung des Zinks mehr Spannung gewonnen wird, als zur Abscheidung des Wasserstoffs aufgewandt werden muß. Die praktisch zur Verwendung kommenden Cyankaliumlösungen sind etwa 0.01 normal beim SIEMENS-Prozess, etwa 0.05 normal beim MAC ARTHUR FORREST-Prozess. Das Zink reagiert mit wässrigen Cyankalilösungen nach der Gleichung:



Die Spannung, die aufzuwenden ist, um Wasserstoff aus reiner alkalischer Lösung abzuscheiden, beträgt bekanntlich

$$0.8 + 0.058 \log OH \text{ Volt,}$$

bezogen auf die Wasserstoffelektrode. Gehen wir von einer Lösung aus, die den stärksten praktisch angewandten Cyankalilösungen entsprechend, etwa 0.05 normal für Cyankali ist, so wird in dieser Lösung sich Zink unter Wasserstoffentwicklung lösen. Die Auflösung wird entsprechend der Gleichung um so schwächer vor sich gehen, je mehr das Cyankalium verbraucht wird, weil die Menge des freien Cyankaliums ab-, die des Doppelsalzes und der OH-Ionen zunimmt, die Auflösung des Zinks und die Abscheidung des Wasserstoffs also erschwert wird. Aber auch noch, nachdem 99.9 % des Cyankaliums verbraucht sind, ist die Tendenz zur Auflösung des Zinks sehr groß. Es ist dann die Konzentration der freien CN-Ionen etwa gleich 0.00005, die des Doppelsalzes 0.01249, und die der OH-Ionen etwa 0.025 normal. Man gewinnt also bei der Auflösung des Zinks:

$$1.287 - 0.029 \log \frac{D}{(\text{CN})^3}$$

und da $D = 0.0125$ und $\text{CN} = 0.00005$ ist, so ist die Größe der gewonnenen Spannung:

$$1.287 - 0.029 \log \frac{0.0125}{(0.00005)^3} = 0.968 \text{ Volt.}$$

Dagegen brauchen wir für die Abscheidung des Wasserstoffs:

$$0.8 + 0.0575 \log 0.025 = 0.707 \text{ Volt.}$$

Also selbst wenn fast das gesamte Cyankali verbraucht ist, entspricht die Tendenz des Zinks in Lösung zu gehen und Wasserstoff abzuscheiden der Potentialdifferenz von $0.968 - 0.707 = 0.261$ Volt. Zu Anfang ist die Tendenz des Zinks, sich unter Wasserstoffentwicklung zu lösen, natürlich viel größer. Wenn etwa erst 0.001 des Cyankaliums verbraucht sind, ist $D = 0.0000125$, $\text{CN} = 0.05$ und $\text{OH} = 0.000025$. Dann ergibt sich die treibende Kraft des Vorganges zu $1.306 - 0.539 = 0.767$ Volt.

Die letzte Zahl entspricht etwa der Kraft, mit welcher Zink aus einer normalen Lösung von Schwefelsäure, welche zugleich für ZnSO_4 normal ist, Wasserstoff entwickelt. In beiden Fällen erfolgt die Auflösung merklich, aber infolge der Überspannung von 0.7 Volt am Zink doch ziemlich langsam. In beiden Fällen wird die Entwicklung aber bedeutend beschleunigt, wenn fremde Metalle zugegen sind, die eine geringere Überspannung haben. Tatsächlich

bewirkt auch eine Berührung mit Platin oder Gold, daß Zink im Cyankalium lebhaft Wasserstoff entwickelt. Hieraus erklärt es sich, daß man für die Ausfällung des Goldes aus Cyankalilösungen weit mehr Zink braucht, als dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es wird, wie aus den Untersuchungen im hiesigen Laboratorium sich ergab, Gold ungefähr, je nach dem Hydroxylgehalt der Lösung etwas leichter oder etwas schwerer abgeschieden als Wasserstoff¹. Durch die Abscheidung der ersten Spuren Gold bedeckt sich das Zink hiermit, und es wird die Überspannung des Zinks überwunden, so daß eine lebhaftere Einwirkung auf die Lösung unter Wasserstoffentwicklung stattfindet. Es kommt hinzu, daß bei Zutritt von Luftsauerstoff die Auflösung des Zinks infolge Bindung des Wasserstoffs energischer vor sich geht.

Zusammenfassung.

Als Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchungen über Lösungen des Zinks in Oxalaten, Natriumhydroxyd und Cyankalium lassen sich die folgenden anführen:

1. In konzentrierten Lösungen von Ammonium- und Kaliumoxalat ist das Zink in Form der komplexen Ionen $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ vorhanden, die bei der Verdünnung zum Teil in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ und freies Oxalat zerfallen.

2. Zur Abscheidung des Zinks aus Oxalatlösungen ist eine elektromotorische Kraft, bezogen auf die Wasserstoffelektrode, erforderlich, welche sich nach der Formel:

$$E = 1.006 - 0.029 \log \frac{D}{(\text{C}_2\text{O}_4)^3}$$

ergibt, worin D die Konzentration des Zinksalzes und C_2O_4 die der einfachen Oxalationen in der Lösung ist.

3. Die Beständigkeitskonstante der komplexen $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Ionen ist $1.4 \cdot 10^8$ und seine freie Bildungsenergie aus den Einzelionen 10900 Cal. Die Löslichkeit des Zinkoxalats in Wasser ist $7 \cdot 10^{-5}$.

4. In alkalischen Lösungen ist Zink hauptsächlich in Form der Ionen ZnO_2^{--} vorhanden, die zum Teil in HZnO_2^- und OH^- -Ionen hydrolysiert sind.

¹ Vergl. Bodländer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3944 und Eberlein, Braunschweiger Dissertation 1904.

5. Die Spannung des Zinks gegen eine alkalische Zinkatlösung ist durch die Formel:

$$E = 1.130 - 0.029 \log \frac{D}{(\text{OH})^4}$$

bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode ausdrückbar. Darin ist D die Konzentration der Lösung an Zinkat und OH die an OH-Ionen in Gramm-Mol im Liter.

6. Die Beständigkeitskonstante des Komplexes HZnO_2 ist $2.5 \cdot 10^{12}$ und seine freie Bildungsenergie aus den Einzelionen bei 18° 16520 cal.

7. In Cyanidlösungen ist das Zink teils in Form der Ionen $\text{Zn}(\text{CN})_4$ und teils in Form der Ionen $\text{Zn}(\text{CN})_3$ vorhanden.

8. Die Spannung des Zinks gegen Cyankalilösungen läßt sich durch die Gleichung:

$$E = 1.287 - 0.029 \log \frac{D}{(\text{CN})^3}$$

bezogen auf die Wasserstoffelektrode ermitteln, worin D die Konzentration des gelösten Zinkdoppelsalzes und (CN) die der CN-Ionen ausgedrückt in Gramm-Mol im Liter ist.

9. Die Beständigkeitskonstante des Komplexes $\text{Zn}(\text{CN})_3$ ist $3.3 \cdot 10^{17}$ und seine freie Bildungsenergie aus den Einzelionen bei 18° 23300 cal.

10. Aus den Resultaten der Messungen der komplexen Salze wurden Schlüsse für die Elektrolyse, Analyse und für das Cyanidverfahren der Goldextraktion gezogen.

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1904.

Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyankaliums.

Von

F. KUNSCHERT.

Im Anschluß an die Untersuchungen über den Zustand der komplexen Zinksalze wurden auch Lösungen von Kupfercyanür in Cyankalium untersucht. Es waren diese Untersuchungen von besonderem Interesse deshalb, weil einmal bei der Analyse z. B. bei der Trennung des Kupfers und Kadmiums solche Lösungen zur Anwendung kommen, zweitens bei der Goldgewinnung nach dem Cyanidverfahren auch eine Einwirkung der Lösungen auf Kupferverbindungen stattfindet und dann auch noch in der Galvanoplastik für Niederschläge von Kupfer, Messing, Bronze, Nickelbronze, Lösungen der komplexen Salze zur Anwendung gelangen. Es kam darauf an, die Formel der gelösten Verbindung festzustellen, die Konzentration der Lösung an Kuproionen und damit die Entladungsspannung, sowie die Abhängigkeit dieser von der Konzentration an Kupfer und Cyankalium kennen zu lernen. Für die Untersuchung der Formel des gelösten Satzes sollten zunächst mit Kupferelektroden in Konzentrationsketten Lösungen untersucht werden, die bei gleichen Gehalt an CNK verschiedenen Gehalt an Doppelsalz oder bei gleichen Gehalt an Doppelsalz verschiedene Cyankaliumkonzentration besaßen. Diese direkte Bestimmung der Formel des gelösten Salzes, die in Lösungen von Kupferchlorür, Kupferbromür und Kupferoxydul gute Resultate gegeben hatte, liefs sich auf die Lösungen in Cyankalium nicht mit Sicherheit anwenden, weil das Kupfer in diesen Lösungen ziemlich leicht Wasserstoff entwickelt und die Spannung des Kupfers gegen eine bestimmte Lösung auch bei völligen Ausschlufs von freiem Sauerstoff innerhalb sehr weiten Grenzen schwankt.

So beobachtete man z. B. in dem einem Falle, bei Anwendung von Kupferamalgamelektroden, gemessen gegen die $\frac{1}{10}$ Normal-elektrode nacheinander folgende Werte:

Im Wasserstoffstrome: 1.220, 1.218, 1.215, 1.216, 1.217.

In ruhigen Lösungen: 1.243, 1.249, 1.255, 1.259, 1.260.

Bei Schütteln des Apparates: 1.237. Darauf im Wasserstoffstrome 1.230, 1.223, 1.220, 1.219.

In Ruhe: 1.236, dann im Wasserstoffstrome 1.216.

In einer anderen Lösung gab reines, nicht amalgamiertes Kupfer gegen die $\frac{1}{10}$ Normalelektrode die Werte:

Im Wasserstoffstrome: 1.457, 1.473, 1.462, 1.451, 1.445, 1.427, 1.419, 1.401, 1.392, 1.389.

Bei ruhigen Lösungen: 1.369 Volt.

Die Feststellung der Formel des Salzes hängt aber von Werten der elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsketten ab, die bis auf 1—2 Millivolt genau sein müssen.

Es wurde deshalb zunächst zur Feststellung der Formel des gelösten Kupfersalzes auf die Anwendung von Kupferelektroden verzichtet, und es wurden Konzentrationsketten aus Kaliumsilbercyanidlösungen mit Silberelektroden in ähnlicher Weise wie oben, nach der beim Zink beschriebenen Methode, hier unter Zusatz von Kupfercyanürlösung in Cyankalium, gemessen.

Es ist die Spannung des Silbers gegen eine cyankaliumhaltige Lösung von Kaliumsilbercyanid sehr wesentlich von der Konzentration des freien Cyankaliums abhängig. Fügt man zu einer solchen Lösung Kupfercyanür, so würde dieses einen Teil des freien Cyankaliums binden. Es wird dadurch die Menge des freien Cyankaliums verringert und die in dieser Lösung enthaltene Silberelektrode wird positiver Pol werden gegen Silber in einer sonst gleichen Lösung, der aber kein Kupfersalz zugesetzt wurde. Aus der ziemlich genau meßbaren elektromotorischen Kraft dieser Konzentrationskette läßt sich nun der Gehalt an freien Cyankalium in der kupferhaltigen Lösung ermitteln und damit die Menge des Cyankaliums, welches vom Kupfer gebunden wurde.

Um unter völligen Ausschluss des Luftsauerstoffs arbeiten zu können, wurden luftfreie Lösungen in der bereits früher beschriebenen Weise dargestellt. Es ergab sich, daß sich Kupfercyanür nur löste, wenn auf 1 CuCN mindestens $2\frac{1}{2}$ Mol. KCN angewandt wurden. Die freie cyanhaltige Kaliumsilbercyanidlösung wurde in beiden

Schenkeln einer U-Röhre zu gleichen Volumen verteilt und darin wurden Elektroden, aus blanken Silberdraht, auf welchen Silber elektrolytisch niedergeschlagen worden war, so lange kurzgeschlossen, bis sie gegeneinander höchstens 0.001 Volt Spannung zeigten. Dann wurde die Silberlösung in dem einen Schenkel mit Wasser, die in dem anderen Schenkel mit gleichviel cyankalischer Kupferlösung verdünnt und Gröfse und Richtung der elektromotorischen Kraft gemessen. Es ergab sich immer, dafs das Silber in der Lösung, welcher Kupfersalz zugesetzt worden, positiver Pol war. Daraus folgt, dafs diese Lösung weniger freies Cyankalium enthielt als vorher, dafs also das Kupfer aufer den $2\frac{1}{2}$ Molekülen CNK, in welchen es gelöst war, noch freies Cyankalium addiert hat.

Die Berechnung sei an folgendem Beispiel gezeigt: Zur Anwendung kam eine Lösung, die für das Silbersalz 0.05, für Cyankalium 0.1 normal war. Verdünnt wurde sie in dem einen Schenkel mit 4 Volumen reinem sauerstofffreien Wassers, in dem anderen mit 4 gleichen Volumen einer Lösung, die für Kupfer 0.099 normal war und auf $1\text{CuCN}2.5\text{CNK}$ enthielt. Die elektromotorische Kraft dieser Kette betrug 0.049 Volt und zwar war das Silber in der mit Wasser versetzten Lösung negativer Pol. In diesen Lösungen, deren Gehalt an freien CNK 0.02 normal ist, ist nach BODLÄNDER und EBERLEIN¹ nur das Salz $\text{KAg}(\text{CN})_2$ enthalten. Da beide Lösungen gleichviel Silbersalz enthalten, ist die elektromotorische Kraft nur von dem Unterschiede der Cyankaliumkonzentrationen abhängig und zwar nach der Formel:

$$E = 0.0575 \log \left(\frac{\text{CN}_2}{\text{CN}_1} \right)^2 = 0.049 \text{ Volt.}$$

woraus sich $\text{CN}_2 : \text{CN}_1 = 2.7$ ergibt.

Die erste Lösung war nach der Verdünnung mit Wasser 0.02 normal für CNK, folglich war durch Zusatz des Kupfersalzes die Konzentration der anderen Lösung auf $\frac{0.02}{2.7} = 0.0081$ gesunken.

In dem kupfersalzhaltigen Schenkel war nach der Verdünnung auf $\frac{4}{5}$ die Konzentration für CuCN 0.079 und diese hatten noch 0.0119 CNK addiert. 1 Mol. CuCN also hatte 0.16 Mol. CNK aufgenommen. Da schon vorher auf $1\text{CuCN} 2.5\text{CNK}$ kamen, so waren jetzt im Ganzen 2.66 CNK gebunden.

¹ Z. anorg. Chem. 39 (1904), 222.

In konzentrierteren Lösungen von Cyankalium ist die Formel des Silbersalzes $\text{KAg}(\text{CN})_3$ und demnach die elektromotorische Kraft:

$$E = 0.0575 \log \left(\frac{\text{CN}_2}{\text{CN}_1} \right)^3.$$

Gemessen wurde z. B. eine Lösung, die nach Vornahme aller Verdünnungen für das Silbersalz 0.01-normal, für Cyankalium 0.256-normal und für zugefügtes Kupfersalz 0.0572 normal war. Es wurde die elektromotorische Kraft 0.011 Volt beobachtet. Daraus ergibt sich

$$\text{CN}_2 : \text{CN}_1 = 1.156.$$

Durch den Kupfersalzzusatz war also die Konzentration des freien Cyankaliums von 0.256 auf 0.221 gesunken. Es waren also durch die 0.0572 Mol. CuCN noch 0.035 KCN , durch ein Cu also 0.6 KCN gebunden worden. Im Ganzen also wurden von 1 CuCN 3.1 CNK gebunden.

In der folgenden Tabelle, die alle Messungen dieser Ketten enthält, sind die Lösungen nach zunehmenden Gehalt an freien Cyankalium in der kupferhaltigen Lösung geordnet.

(S. Tabelle, S. 363.)

Es ergibt sich, daß mit 1 Molekül CuCN 2.5 bis 3 Moleküle KCN verbunden sind und daß um so mehr Cyankalium von dem Kupfer aufgenommen wird, je mehr freies Cyankalium in der Lösung vorhanden ist. Die einfachste Annahme ist, daß in den an freien Cyankalium reichen Lösungen das Salz $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ vorhanden ist, welches bei Abnahme des Gehalts am freien CNK merklich in das nächstniedrige Salz $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ und freies CNK zerfällt.

Auch Lösungen, die nur aus 1 CuCN und 2.5 CNK hergestellt sind, enthalten noch freies CNK . Wurde eine wässrige Lösung von reinen $\text{KAg}(\text{CN})_2$ einerseits mit Wasser, andererseits mit dieser Kupferlösung verdünnt, so wurde das Silber in der kupferhaltigen Lösung negativer Pol. Die elektromotorische Kraft betrug in dem einen Falle, wenn beide Lösungen für Silber 0.066, die kupferhaltige Lösung für Kupfer 0.033 waren 0.200 Volt; in einem anderen Falle, wenn die Lösungen für Silber 0.05 und die kupferhaltige für Kupfer 0.05 normal waren, 0.340 Volt. Eine Berechnung aus diesen Zahlen ist nicht durchführbar, weil die minimale Dissoziation von $\text{KAg}(\text{CN})_2$ in AgCN und KCN nicht genau bekannt ist. Ein minimaler Zusatz von gleichviel Cyankalium zu beiden Lösungen, so daß diese für Cyankalium 0.0066 normal waren, bewirkte, daß

Konzentrationsketten aus Lösungen von Kaliumsilbercyanid in Cyankalium, gemessen mit Silberelektroden bei Zusatz von Kaliumkupfercyanür.

Konz. des KAg(CN) ₂ normal	Konz. des CNK normal	Konz. des Kupfersalz. normal	Beob. E Kr Volt	Berechn. Menge d. freien CNK	Verhältnis CuCN : CN	n für d. Silber- salz
0.05	0.005	0.0497	0.005	0.0045	1 : 2.51	2
0.033	0.0066	0.033	0.0002	0.0002	1 : 2.5	2
0.066	0.0166	0.0649	0.038	0.0078	1 : 2.64	2
0.025	0.0175	0.0487	0.028	0.0062	1 : 2.69	2
0.01	0.02	0.079	0.048	0.0076	1 : 2.66	2
0.033	0.02	0.0646	0.040	0.009	1 : 2.67	2
0.011	0.022	0.0766	0.040	0.01	2 : 2.65	2
0.02	0.024	0.058	0.033	0.012	1 : 2.7	2
0.0125	0.025	0.0737	0.040	0.0113	1 : 2.69	2
0.0166	0.0283	0.0642	0.039	0.0103	1 : 2.78	2
0.0286	0.0314	0.0625	0.0445	0.0130	1 : 2.8	2
0.0166	0.033	0.065	0.036	0.0162	1 : 2.76	2
0.025	0.05	0.0475	0.025	0.0304	1 : 2.9	2
0.033	0.05	0.03166	0.0135	0.038	1 : 2.9	2
0.0125	0.0525	0.0706	0.0395	0.0237	1 : 2.9	2
0.0144	0.064	0.0718	0.024	0.0397	1 : 2.84	2
0.025	0.09	0.061	0.0165	0.065	1 : 2.91	2
0.013	0.1043	0.0687	0.0135	0.0799	1 : 2.86	2
0.01	0.12	0.069	0.019	0.082	1 : 3.05	2
0.0113	0.1545	0.065	0.013	0.1194	1 : 3.04	2
0.01	0.167	0.064	0.009	0.139	1 : 2.94	2
0.01	0.256	0.0572	0.011	0.222	1 : 3.1	3
0.02	0.272	0.0488	0.0035	0.260	1 : 2.8	3
0.087	0.276	0.0556	0.006	0.254	1 : 2.9	3

die elektromotorische Kraft bis auf Null zurückging. In diesen Lösungen ist also das Kupfer zur Hälfte in Form des Salzes K₂Cu(CN)₃ und zur Hälfte als K₃Cu(CN)₄ vorhanden.

Ganz analoge Versuche wie mit Silberelektroden wurden dann noch mit Quecksilberelektroden und Konzentrationsketten aus Lösungen von Kaliumquecksilbercyanid der Formel K₂Hg(CN)₄ ausgeführt.

Die Formel zur Berechnung des CN-Gehaltes aus den elektromotorischen Kräften ist hier¹

$$E = 0.029 \log \left(\frac{(\text{CN}_2)^4}{\text{CN}_1} \right).$$

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705 und EBERLEIN, Braunschweiger Dissertation.

Die Resultate entsprechen genau den bei den Silberversuchen gewonnenen. Die folgende Tabelle gibt einige dieser Beobachtungen und Berechnungen.

Konzentrationsketten aus Lösungen von Kaliumquecksilbercyanid und Quecksilberelektroden bei Zusatz von Kaliumkupfercyanür.

Konzentrat. des $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{K}_2$ normal	Konzentrat. des Cyan- kaliums normal	Konzentrat. des Kupfer- salzes normal	Pol in der Kupfer- lösung	Beobachtete E K Volt	Berechnete Menge des freien CNK	Verhältnis $\text{CuCN} : \text{CN}$	n für das Hg-Salz
0.04	0.13	0.067	pós	0.008	0.11	1 : 2.8	4
0.05	0.0375	0.0712	"	0.041	0.0166	1 : 2.79	4
0.066	0.0166	0.06493	"	0.038	0.00753	1 : 2.64	4

Dissoziationsgrad und Hydrolyse wurden bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt, weil die Konzentrationen für freies Cyankalium in beiden Lösungen nicht sehr verschieden sind und deshalb die hydrolytische und elektrolytische Dissoziation nahezu gleich ist. Auch die Überführungszahlen sind aus gleichem Grunde nicht zur Berechnung gezogen.

Streng genommen darf aus den obigen Versuchen nur der Schluss gezogen werden, daß in dem komplexen Salz 1 Mol. CuCN mit 2 oder 3 Mol KCN verbunden ist. Darnach könnte in den an Cyankali reicheren Lösungen die Formel des gelösten Salzes ebenso wohl $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ als $\text{K}_6\text{Cu}_2(\text{CN})_8$ oder $\text{K}_9\text{Cu}_3(\text{CN})_{12}$ u. s. w. sein. Ob nur ein Atom Kupfer im Molekül vorhanden ist, hätte sich ergeben müssen, wenn es gelungen wäre, Konzentrationsketten zu messen bei gleichen Cyankalium- und verschiedenen Kupfersalzgehalt in den beiden Lösungen. Es hätte dann, wenn der Kupfersalzgehalt in den beiden Lösungen im Verhältnis 1 : 2 stand, bei Annahme der Formel $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ die elektromotorische Kraft 0.017 Volt beobachtet werden müssen, bei Annahme der Formel $\text{K}_6\text{Cu}_2(\text{CN})_8$ die elektromotorische Kraft 0.0085 Volt.

Die Schwankungen der Werte dieser Konzentrationsketten sind aber zu groß, als daß die Messungen, die in großer Anzahl vorgenommen worden sind, eine zweifellose Entscheidung hätten geben können. Insbesondere besteht hier die Schwierigkeit, daß die Menge des Cyankaliums, die durch Kupfer gebunden wird, nicht absolut sicher bekannt sind, und daß, wenn zwischen den Lösungen auch nur ein kleiner Unterschied im freien Cyankaligehalt besteht, dieser

einen größeren Einfluss ausübt, als die eigentliche Kupferkonzentrationskette.

Günstiger liegen die Verhältnisse für die Messungen der Konzentrationsketten bei gleichen Kupfersalz und verschiedenem Cyanalkiumgehalt in beiden Lösungen, weil die hier zu erwartenden elektromotorischen Kräfte an sich größer sind.

Haben die Ionen des Salzes die Formel $\text{Cu}_m(\text{CN})_n$, so gilt für deren Dissoziation das Gleichgewicht:

$$\text{Cu}_m \cdot (\text{CN})_n = \text{D} \cdot \text{K} \text{ oder}$$

$$\left(\frac{\text{Cu}_1}{\text{Cu}_2} \right)^m = \frac{\text{D}_1}{\text{D}_2} \cdot \left(\frac{\text{CN}_2}{\text{CN}_1} \right)^n.$$

Die elektromotorische Kraft bei gleichem Doppelsalzgehalt ist dann:

$$E = 0.0575 \log \frac{\text{Cu}_1}{\text{Cu}_2} = 0.0575 \frac{n}{m} \log \frac{\text{CN}_2}{\text{CN}_1}.$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{n}{m}$ wurden sehr viele solcher Konzentrationsketten gemessen. Die Messungen mit reinem Kupferelektroden waren durchaus unsicher, weil die einzelnen Werte sehr erhebliche Schwankungen aufwiesen. Es wurde daher für diese Messungen zur Anwendung von Kupferamalgamelektroden übergegangen, die auf folgende Weise hergestellt wurden. Eine bestimmte Menge Quecksilber diente als Kathode, auf welcher Kupfer aus einer CuSO_4 -Lösung von bekannter Konzentration niedergeschlagen wurde. Dieses elektrolytisch abgeschiedene Kupfer löste sich, solange das Amalgam noch dünnflüssig war, ganz glatt im Quecksilber auf. Sobald aber das Amalgam zähflüssig und fester wurde, mußte das Ganze mehr oder weniger kräftig nach längerer oder kürzerer Zeit umgeschüttelt und dadurch das Kupfer mit dem Quecksilber in innigere Berührung gebracht werden, da sich das Kupfer nur mehr an der Oberfläche abschied.

Auch bei der Anwendung dieser Amalgamelektroden schwankten die Werte der Spannungen der Konzentrationsketten noch immer um 10 bis 15 Millivolt. So wurden z. B. in einem Falle nacheinander beobachtet, während beständig Wasserstoff durch die Lösungen strich:

$$0.060, \quad 0.052, \quad 0.044, \quad 0.045, \quad 0.046.$$

In anderen Fällen stiegen die Werte, während des Wasserstoffdurchstreichens; z. B. wurden beobachtet:

0.045, 0.0465, 0.049, 0.053.

Es seien von den zahlreichen Beobachtungen nur die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate mitgeteilt, bei der die Beobachtungen etwas bessere Konstanz zeigten. Die elektromotorischen Kräfte haben auch bei den anderen Versuchen unter den gleichen Bedingungen etwa dieselben Werte.

Das freie Cyankalium wurde in der Tabelle I A berechnet, unter der Annahme, dafs auf 1 Atom Kupfer 4 Moleküle Cyankalium gebunden werden, und in der Tabelle I B, dafs nur 3 Moleküle an 1 Kupfer gebunden sind.

Konzentrationsketten aus Kupfercyanürlösungen in Cyankalium bei gleichen Kupfer- und verschiedenen Cyankaliumgehalt.

Tabelle I A.

Konzentr. d. Kupfersalzes normal	Konzentration des Cyankaliums und dessen Dissoziationsgrade				Beobachtete E K Volt	$\frac{n}{m}$
	CN ₁ norm.	α_1	CN ₂ norm.	α_2		
0.025	0.2375	0.81	0.1125	0.85	0.054	3.1
0.0125	0.120	0.85	0.0590	0.88	0.050	3.0
0.00625	0.06	0.88	0.030	0.90	0.054	3.3
0.05	0.275	0.78	0.1	0.85	0.094	2.6
0.033	0.234	0.81	0.080	0.86	0.075	3.0
0.025	0.2375	0.81	0.062	0.88	0.092	3.0
0.02	0.19	0.82	0.046	0.89	0.089	2.7

Tabelle I B.

0.025	0.2625	0.80	0.1375	0.84	0.054	3.7
0.0125	0.131	0.85	0.069	0.88	0.050	3.3
0.00625	0.0656	0.88	0.0350	0.9	0.054	3.6
0.05	0.525	0.78	0.15	0.84	0.094	3.3
0.033	0.267	0.81	0.1	0.85	0.075	3.3
0.025	0.2625	0.81	0.075	0.87	0.092	3.2
0.02	0.21	0.82	0.06	0.8	0.089	3.1

Man sieht, dafs keine von beiden Annahmen ganz den Tatsachen entspricht. In Tabelle I A hätte für $\frac{n}{m}$ der Wert 4 in

1 B der Wert 3 konstant gefunden werden müssen, wenn die eine oder die andere Rechnung streng richtig wäre. Dafs die beobachteten Werte zwischen 3 und 4 liegen, bestätigt das früher erhaltene Ergebnis, dafs die Lösung Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ neben $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ enthält.

Im festen Zustande sind die Salze $\text{KCu}(\text{CN})_2$, $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ bekannt. Das letztere entspricht den auch in der Lösung beständigen Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4''$. Die Existenz der Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ in der Lösung hat kürzlich TREADWELL¹ durch Messung des zur Entfärbung einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung verbrauchten Cyankaliums nachzuweisen gesucht. Die Salze $\text{KCu}(\text{CN})_2$ und $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lösen sich in Wasser unter Zersetzung. Es ist übrigens nach den vorliegenden Versuchen nicht ausgeschlossen, dafs zu den Ionen, die durch Abspaltung von CN durch die Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ entstehen, auch Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_2'$ gehören, die aber nur bei Gegenwart von überschüssigen freien Cyanionen beständig sind. Die Annahme, dafs die komplexen Salze zwei Kupferatome im Molekül enthalten, ist nicht widerlegt, aber auch durch nichts begründet. Da die Kuproionen einatomig sind und auch die übrigen Kaliumkuprohaloide nach BODLÄNDER und STORBECK² nur ein Atom Kupfer im Molekül enthalten, ist es wahrscheinlich, dafs auch den komplexen Kuprocyaniden die einfache Formel z. B. $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ zukommt. TREADWELL und VON GIRSEWALD³ haben an Lösungen des Kaliumkuprocyanids $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ einige kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, aus denen sie den Schluss ziehen, dafs das Salz $\text{K}_6\text{Cu}_2(\text{CN})_8$ fast völlig in den wässerigen Lösungen in Kaliumionen und Ionen CN' und $\text{Cu}_2(\text{CN})_6'''$ gespalten sei. Es lassen die Gefrierpunktserniedrigungen keine Entscheidung sei; sie stehen aber ebensowohl mit der Annahme im Einklang, dafs die Lösungen Ionen K' und $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ und daneben noch eine kleinere Menge Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ und CN enthalten. Das das Salz mit 4 CN auf 1 Cu (oder 8 CN auf 2 Cu) sehr weitgehend in ein Salz mit 3 CN auf 1 Cu (oder 6 CN auf 2 Cu) gespalten sei, widerspricht den Befunden an den direkten und indirekten Konzentrationsketten. Diese sprechen zusammen mit den Ergebnissen der kryoskopischen Bestimmungen mehr dafür, dafs die Lösungen hauptsächlich die Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ neben wenig Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ enthalten, als für die doppelten Formeln.

¹ Z. anorg. Chem. 38 (1904), 97.

² Z. anorg. Chem. 31 (1902), 458.

³ Z. anorg. Chem. 38 (1904), 92.

Potentialdifferenzen des Kupfers in verschiedenen Lösungen von Kaliumkupfercyanür in Cyankalium gegen die
 $\frac{1}{10}$ Normalelektrode.

Konzentrat. des Kupfersalzes normal	Konzentrat. des Cyankaliums normal	Dissoziat. Grad des CNK α	Beobacht. E Kr Volt	Berechnet E Kr für $(CN)_4$	Differenz gegen die beob. E Kr	Berechnete E Kr wenn $n = 3.5$ angenommen	Differenz gegen die beob. E Kr	Berechnete E Kr für $(CN)_4$	Differenz gegen die beob. E Kr
I. Mit reiner Kupferelektrode.									
0.04	0.2	0.82	1.3900	1.3570	+330	1.3583	+317	1.3584	+316
0.02	0.2	0.82	1.3670	1.3800	-130	1.3755	-85	1.3723	-53
0.02	0.1428	0.84	1.3250	1.3460	-210	1.3483	-233	1.3513	-263
				$E_0 = 1.4680$	± 0.022	$E_0 = 1.4359$	± 0.0211	$E_0 = 1.4064$	± 0.021
II. 7.9 % Amalgamelektrode.									
0.05	0.5	0.78	1.3400	1.3750	-350	1.3407	-7	1.3113	+287
0.05	0.25	0.81	1.2900	1.3050	-150	1.2835	+65	1.2656	+244
0.05	0.125	0.84	1.2110	1.2150	-40	1.2271	-161	1.2230	-120
0.05	0.0833	0.86	1.1900	1.1800	+100	1.1926	-26	1.2051	-151
0.05	0.0625	0.87	1.1700	1.1490	+210	1.1686	+14	1.1842	-142
0.05	0.05	0.88	1.1620	1.1390	+230	1.1505	+115	1.1737	-117
				Mittl. Fehler $E_0 = 1.3990$	± 0.118	$E_0 = 1.3482$	± 0.0065	$E_0 = 1.3032$	± 0.0177

III. Mit 9.8 % Amalgamelektrode.

0.025	0.5	0.78	1.3050	1.3360	-310	1.3111	-61	1.2867	+183
0.025	0.25	0.81	1.2260	1.2680	-420	1.2540	-280	1.2394	-134
0.025	0.125	0.84	1.1900	1.1960	-60	1.1977	-77	1.1946	-46
0.025	0.0833	0.86	1.1700	1.1560	+140	1.1633	+67	1.1679	+21
0.025	0.0625	0.87	1.1500	1.1250	+250	1.1422	+78	1.1512	-12
0.025	0.05	0.88	1.1360	1.0970	+390	1.1086	+274	1.1373	-13
				$E_0 = 1.3400$	± 0.026	$E_0 = 1.3014$	± 0.014	$E_0 = 1.2633$	± 0.0068

IV. Mit 10.2 % Amalgamelektrode.

0.075	0.25	0.81	1.3300	1.2860	+440	1.2924	+376	1.2966	+334
0.0375	0.25	0.81	1.3195	1.3010	+185	1.3095	+100	1.3098	+97
8.01875	0.25	0.81	1.3100	1.3330	-230	1.3269	-169	1.3245	-145
0.0125	0.25	0.81	1.3050	1.3440	-390	1.3358	-308	1.3337	-287
				$E_0 = 1.3960$	$+0.0315$	$E_0 = 1.3671$	± 0.023	$E_0 = 1.3420$	± 0.024

V. Mit 11.9 % Amalgamelektrode.

0.0125	0.15	0.84	1.2600	1.2650	-50	1.2545	+55	1.2532	+68
0.0166	0.15	0.84	1.2460	1.2500	-40	1.2474	-14	1.2469	-9
0.025	0.15	0.84	1.2330	1.2240	+90	1.2371	-41	1.2389	-59
				$E_0 = 1.3770$	± 0.006	$E_0 = 1.3271$	± 0.0036	$E_0 = 1.2967$	± 0.0044

VI. Mit 14.3 % Amalgamelektrode.

0.05	0.5	0.78	1.2930	1.3081	-151	1.2906	+24	1.2700	+230
0.05	0.25	0.81	1.2100	1.2391	-291	1.2334	-234	1.2245	-145
0.05	0.125	0.84	1.1665	1.1671	-6	1.1770	-105	1.1818	-153
0.05	0.0625	0.87	1.1500	1.105	+450	1.1185	+315	1.1431	+69
				$E_0 = 1.3340$	± 0.022	$E_0 = 1.2981$	± 0.017	$E_0 = 1.2621$	± 0.015

Zur Bestimmung der Beständigkeit der Kuprocyanidkomplexe wurden Messungen des Potentials des Kupfers gegen die Lösungen vorgenommen. Es dienten hierfür als Kupferelektroden zum Teil gediegenes Kupfer, zum Teil Kupferamalgame von verschiedener Zusammensetzung. In allen Fällen war Kupfer gegenüber der $\frac{1}{10}$ -normal Calomelektrode Lösungselektrode. Während beim Zink zwischen der elektromotorischen Kraft des reinen Metalls und seinen verschieden konzentrierten Amalgamen sehr geringe Unterschiede bestehen, werden sehr große Abweichungen beobachtet zwischen Kupferamalgame und reinem Kupfer und zwischen den Amalgamen selbst bei verschiedener Konzentration und Darstellungsweise. Direkte Messungen der elektromotorischen Kraft von Kupfer gegen 17.8%iges Amalgam in einer für freies Cyan 0.33 und für Kupfer 0.066 normalen Lösung ergaben Werte von etwa 0.140 Volt, wobei das blanke Kupfer Lösungselektrode war.

Es geht daraus hervor, daß die neben dem flüssigen Amalgam vorhandenen metallischen Kristalle nicht aus reinem Kupfer bestehen, sondern aus einer Verbindung des Kupfers mit Quecksilber oder einer festen Lösung des einen in dem anderen Metall, bei deren Bildung eine dem Spannungsunterschied entsprechende, ziemlich beträchtliche Menge freier Energie entbunden wird.¹

Wegen der Verschiedenheit der elektromotorischen Kräfte der einzelnen Amalgame wurden die mit einem bestimmten Amalgam durchgeführten Messungen in den vorstehenden Tabellen untereinander verglichen.

(S. Tabelle, S. 368 u. 369.)

Da in den cyankalireicheren Lösungen wenigstens die Hauptmenge des Kupfers in Form der Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4$ vorhanden ist, muß sich die elektromotorische Kraft, welche gewonnen wird, wenn sich Kupfer in Cyankaliumlösungen auflöst, angenähert ausdrücken lassen durch die Formel:

$$E = E_0 - 0.0575 \log \frac{D}{(\text{CN})^4}$$

¹ Nach Abschluß dieser Arbeit erschien die Untersuchung von PUSCHIN, Über die Legierungen des Quecksilbers, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 201. PUSCHIN gibt an, daß das reine Kupfer gegen ein Kupferamalgame in Kupfersulfatlösung um 0.0185 Volt edler war. Es ist nicht zu erkennen, wie PUSCHIN zu diesem durchaus unwahrscheinlichen Ergebnis gelangen konnte, das dem oben mitgeteilten widerspricht.

wo E_0 die elektromotorische Kraft ist, welche gewonnen wird, wenn sich Kupfer in einer für Doppelsalz D — und freies Cyan [CN] — normalen Lösung auflöst. Bei der Berechnung der dieser Formel entsprechenden Werte wurde für E_0 der Wert eingesetzt, bei welchen die positiven und negativen Abweichungen der beobachteten von den berechneten Zahlen sich gerade aufheben. Für D wurde immer die gesamte Konzentration des gelösten Kupfers eingesetzt und für CN die Konzentration des Cyankalium, welche man erhält, wenn man annimmt, daß auf jedes Atom Kupfer 4 Mol CNK gebunden sind, wobei auch noch der Dissoziationsgrad des Cyankaliums berücksichtigt wurde.

Im allgemeinen schloßen sich die nach der Formel berechneten Werte den beobachteten nicht gut an und die Abweichungen haben einen gewissen Gang. Etwas bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen erhält man, wenn man in der (letzten) Tabelle die CN-Konzentration in der dritten Potenz anwendet, was also der Formel $\text{Cu}(\text{CN})_3$ für die gelösten Ionen entspräche. Da aber die Versuche mit den Silberelektroden zweifellos ergaben, daß wenigstens in den cyankalireicheren Lösungen die Hauptmenge des Kupfers in Form der Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4$ vorhanden ist, so kann trotz der Abweichungen an der ersten Interpolationsformel festgehalten werden. Daß der Unterschied der elektromotorischen Kräfte zwischen konzentrierten und verdünnten Cyankalilösungen immer kleiner ist, als der Berechnung entspricht, erklärt sich dadurch, daß die konzentrierten Cyankaliumlösungen in unmittelbarer Berührung mit der Kupferelektrode stärker auf diese einwirkten, als die verdünnten. Dadurch wird lokal die Doppelsalzkonzentration in ihnen etwas erhöht, die Cyankaliumkonzentration erniedrigt, was beides in der Richtung wirkt, die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette zu erniedrigen.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß E_0 bei Anwendung von reinen Kupferelektroden weit größer ist als bei Anwendung von Amalgamelektroden. Der Unterschied schwankt zwischen 0.070—0.140 Volt, entsprechend der größeren Lösungsspannung des reinen Kupfers. Für dessen Verhalten gegen die Cyankaliumlösung gilt also die Formel

$$E = 1.468 - 0.0575 \log \frac{D}{(\text{CN})^4}$$

bezogen auf die Wasserstoffelektrode.

$$E = 1.130 - 0.0575 \log \frac{D}{(\text{CN})^4}.$$

Man erkennt hieraus, daß Kupfer in Cyankaliumlösungen sich unter Wasserstoffentwicklung auflösen muß, selbst wenn die Cyankaliumlösung infolge der Einwirkung des Kupfers nach der Gleichung:



normal alkalisch geworden ist. Es würden für die Wasserstoffentwicklung nur 0.8 Volt gebraucht werden und, solange die Lösung für CN-Ionen normal ist, würde noch eine elektromotorische Kraft von 0.33 Volt für die Wasserstoffentwicklung zu Gebote stehen. Erst wenn die Konzentration der freien CN-Ionen auf 0.0335 normal zurückgegangen ist, würde die elektromotorische Kraft bei $D = 1$ Null werden und die Wasserstoffentwicklung aufhören.

Die Tendenz zur Wasserstoffentwicklung ist beim Kupfer in Cyankaliumlösungen kleiner als beim Zink, für welches, wie früher angegeben worden ist, die Formel gilt:

$$E = 1.287 - 0.029 \log \frac{D}{(\text{CN})^3}.$$

Trotzdem sind Kupferelektroden weniger beständig. Die Wasserstoffentwicklung ist eine etwas lebhaftere, weil die Überspannung an Zinkelektroden, die die Wasserstoffentwicklung etwas verzögert, an Kupfer eine geringere Rolle spielt. Während die Überspannung an Zink nach CASPARI 0.7 Volt beträgt, ist sie an Kupferelektroden 0.23.¹ Unter Berücksichtigung der Überspannung ist demnach E_0 für Zink 0.587 und für Kupfer 0.9 Volt, also für dieses größer. Die weit größere Tendenz des Kupfers in Cyankalium als in Kupfersulfatlösungen in Lösung zu gehen, erklärt auch die von HITTORF und später von KÜSTER beobachtete Erscheinung, daß auf Zusatz von Cyankalium zur Kupferlösung in einem Daniellelemente dessen Pole sich umkehren. Es wird das Kupfer Lösungselektrode. Die elektromotorische Kraft, die gewonnen wird, wenn Zink in Lösung geht, beträgt 0.77 Volt. Kupfer geht aber in normaler Cyankaliumlösung unter Lieferung von 1.130 Volt in Lösung, so daß jetzt dieses Lösungselektrode werden und das neue Element 0.36 Volt liefern muß. Dagegen tritt kein Polwechsel ein, wenn man Cyankalium sowohl zur Zink-, wie zur Kupferlösung gibt. Tauchen

¹ Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 89.

beide Elektroden in Lösungen, die für Cyankalium normal sind, so ist Zink wie im Daniellelement negativer Pol. Die elektromotorische Kraft beträgt aber nur:

$$E = 1.287 - 1.13 - 0.029 \log \frac{D_{\text{Zn}}}{1} + 0.0575 \log \frac{D_{\text{Cu}}}{1} = \\ 0.157 - 0.029 \log \frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}}.$$

Wenn sehr wenig Kupfer und sehr viel Zink gelöst ist, könnte ein Polwechsel eintreten. Ist die Lösung für das Zinkdoppelsalz 0.1 normal, so würde Zink nur solange durch das Kupfer verdrängt werden, bis dessen Konzentration 0.0006 normal geworden ist. Die beiden in der Spannungsreihe soweit abstehenden Metalle rücken sich also in der Cyankaliumlösung so nahe, daß Gleichgewicht zwischen ihnen schon innerhalb meßbarer Konzentrationen eintreten muß.

Erhöht man die CN-Konzentration, so rücken sich die beiden Metalle noch näher. Bei der Auflösung von Zink und Ausscheidung von Kupfer wird, wie sich aus der Formel ergibt, gewonnen:

$$E = 0.157 - 0.029 \log (\text{CN})^5 - 0.029 \log \frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}}.$$

Ist die Lösung für CN-Ionen 10-normal, so ist die elektromotorische Kraft

$$E = 0.012 - 0.029 \log \frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}}$$

und Gleichgewicht wird zwischen Kupfer und Zink eintreten, wenn beide in nahezu gleicher Konzentration vorhanden sind.

Wenn dagegen die Lösung für CN-Ionen verdünnt ist, z. B. 0.1 normal, so rücken die Metalle weiter auseinander. Es ist dann

$$E = 0.157 - 0.029 \cdot 5 \cdot \log 0.1 - 0.029 \log \frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}}.$$

Und das Gleichgewicht zwischen beiden Metallen wird schon überschritten sein, wenn die Lösung an Zinkdoppelsalz 0.1, an Kupfer $2 \cdot 10^{-6}$ normal ist.

Tatsächlich wurde durch Versuche festgestellt, daß die elektromotorische Kraft der Zink-Kupferkette in Cyankaliumlösungen

bei steigender Konzentration des Cyankaliums abnimmt und nahezu an Null herangeht.

Für die Praxis der elektrolytischen Messingabscheidung ergibt sich hieraus in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, daß bei mäßiger Cyankalikonzentration und sehr geringer Stromdichte Kupfer wegen seiner niedrigeren Entladungsspannung eher abgeschieden wird. Nur bei etwas größerer Stromdichte kommt es zur Abscheidung von Messing, die auch dadurch begünstigt wird, daß die Entladungsspannung des Zinks dadurch erniedrigt wird, daß es Verbindungen und feste Lösungen mit Kupfer bildet.

Aus der Formel:

$$E = 1.130 - 0.0575 \log \frac{D}{[\text{CN}]^4}$$

läßt sich die Konzentration der Kuproionen in den Cyankalilösungen berechnen. Gegen eine für Kuproionen normale Lösung würde, wie BODLÄNDER und STORBECK¹ gezeigt haben, Kupfer eine Spannung von 0.454 Volt zeigen, bezogen auf die Wasserstoffelektrode. Die Spannung von Kupfer in Cyankaliumlösungen gegen normale Kuproionenlösung wäre also:

$$E = 1.584 - 0.0575 \log \frac{D}{[\text{CN}]^4}$$

Ist die Lösung für CN-Ionen normal, für Doppelsalz 0.1 normal, so ist die elektromotorische Kraft dieser Konzentrationskette:

$$E = 1.584 + 0.058 = 1.642 \text{ Volt.}$$

Mithin ist die Konzentration der Kuproionen in der Cyankaliumlösung

$$1.642 = 0.0575 \log \frac{1}{X},$$

woraus sich

$$X = 5 \cdot 10^{-29},$$

als die Konzentration der Kuproionen ergibt.

Aus der Kleinheit dieser Konzentration erklärt es sich, daß auch die sonst am schwersten löslichen Niederschläge von Kupfer-

¹ Z. anorg. Chem. 31 (1902), 467.

verbindungen sich in einer Cyankaliumlösung nicht bilden. Schwefelionen werden mit Kuproionen unter Bildung von Schwefelkupfer nur reagieren können, wenn durch Zerfall des Kuprocyanidkomplexes mehr Kuproionen geliefert werden, als bei Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelionen dem Löslichkeitsprodukt

$$[\text{Cu}]^2 \cdot [\text{S}] = k$$

entspricht. Da die Konzentration der Kuproionen aufer der Konzentration des Komplexsalzes auch in hohem Grade von der Konzentration der Cyanionen abhängt und auf den 10000ten Teil sinkt, wenn diese auf den zehnfachen Wert steigt, ist es begreiflich, dafs wie TREADWELL und v. GIRSEWALD (l. c.) fanden, die Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff durch einen kleinen Überschufs von Cyankalium unterbleibt. Dafs auch die Verdünnung die Fällung begünstigt, ist gleichfalls durch das Massenwirkungsgesetz erklärt, weil bei der Reaktion



aus drei gelösten Molekülen oder Ionen, deren acht entstehen und die Verdünnung immer Reaktionen begünstigt, durch die der osmotische Druck vermehrt wird. Man darf aber nicht, wie es TREADWELL und v. GIRSEWALD thun, diese Reaktionen als Beweise für die Existenz einer bestimmten Ionenart in den Lösungen ansehen.

Die Beständigkeit des Komplexes $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ ergibt sich aus dem reziproken Werte seiner Dissoziationskonstanten. Die Beständigkeitskonstante ist

$$k = \frac{D}{[\text{Cu}] [\text{CN}]^4}.$$

In einer für CN normalen, für D 0.1-normalen Lösung hatten die Messungen für die Konzentration der Cu-Ionen $5 \cdot 10^{-29}$ ergeben, woraus sich der Wert der Beständigkeitskonstanten zu $2 \cdot 10^{27}$ ergibt. Dieser Wert ist weit gröfser als die Beständigkeitskonstante $3.3 \cdot 10^{17}$ des Zinkcyanidkomplexes, entsprechend der geringeren Elektroaffinität des Kupfers. Die Beständigkeit ist aber auch gröfser als die der Silbercyanidkomplexe $9 \cdot 10^{21}$ und $1.1 \cdot 10^{21}$, was mit der kleineren Elektroaffinität des Kupfers im Widerspruch steht und auf eine grofse Atomaffinität zwischen Cu und CN deutet. Die Beständigkeitskonstante des Kuprocyanidkomplexes ist sehr viel

¹ Z. anorg. Chem. 38 (1904), 98.

größer als die der komplexen Kuprohaloide, für welche BODLÄNDER und STORBECK die Werte gefunden hatten:

Cl	Br	J
$3.95 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$	$1.55 \cdot 10^8$

Zusammenfassung:

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen über Kupfer in Cyankalilösungen lassen sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

1. In den Cyankalilösungen ist das Kupfer in Form der Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ und zum geringen Teil in Form der Ionen $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ vorhanden.

2. Die Spannung des Kupfers gegen eine Cyankalilösung läßt sich durch die Formel

$$E = 1.130 - 0.0575 \log \frac{D}{(\text{CN})^4}$$

ausdrücken.

3. Die Beständigkeitskonstante des Kupfercyanions ist $K = 2 \cdot 10^{27}$ und seine freie Bildungsenergie aus den einfachen Ionen ist 36300 cal.

Beide Werte sind größer als die entsprechenden Werte bei Zink.

4. Es wurden Schlüsse auf das Verhalten von Cyankalilösungen des Kupfers bei der Analyse, Galvanoplastik u. s. w. gezogen.

Für die Anregung und Leitung dieser und der vorangehenden Arbeit spreche ich Herrn Prof. Dr. BODLÄNDER meinen besten Dank aus.

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1904.

Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate.

Von

J. KOPPEL.

Mit 2 Figuren und 2 Tafeln im Text.

Im Jahre 1898 veröffentlichten W. MUTHMANN und H. RÖLIG¹ eine Untersuchung „Über die Löslichkeit des schwefelsauren Ceroyduls in Wasser“, durch welche sichere Grundlagen für die Trennung der Ceriterden durch fraktionierte Kristallisation der Sulfate geschaffen werden sollten.

Eine gelegentliche genauere Betrachtung des MUTHMANN-RÖLIGschen Löslichkeitsdiagrammes brachte mich nun zu der Überzeugung, daß die dargestellten Löslichkeitslinien nicht richtig sein könnten, weil ihr Verlauf nicht mit der Gleichgewichtslehre in Übereinstimmung ist.

MUTHMANN und RÖLIG haben die Löslichkeiten der Cerosulfathydrate mit zwölf, acht und fünf Molen Wasser bestimmt. Die gefundenen Werte sind in der nebenstehend reproduzierten Originalzeichnung zusammengestellt. Aus dieser Figur ergibt sich nach den Erläuterungen der Autoren, daß das 12-Hydrat von 0°—27.5° stabil ist, während das stabile Gebiet des 8-Hydrats zwischen 27.5° und 72°, das des 5-Hydrats zwischen 72° und 100° liegt. Über die Umwandlungspunkte setzen sich aber nun die Löslichkeitslinien in die Gebiete des labilen Gleichgewichtes fort und zwar konnte die labile Löslichkeitslinie des 8-Hydrats bis 0°, die des 5-Hydrats bis 40° nach unten experimentell verfolgt werden.

Zwei Dinge sind nun an diesem Diagramm auffällig: 1. die Konkavität der Löslichkeitskurven des 8- und 12-Hydrats gegen

¹ Z. anorg. Chem. 16, 450—462.

die Temperaturaxe, 2. die Tatsache, daßs in den labilen Gebieten des 8- und 5-Hydrats (von 0—27.5° und von 40—72°) den labilen Hydraten ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eine geringere Löslichkeit zukommt als den in den gleichen

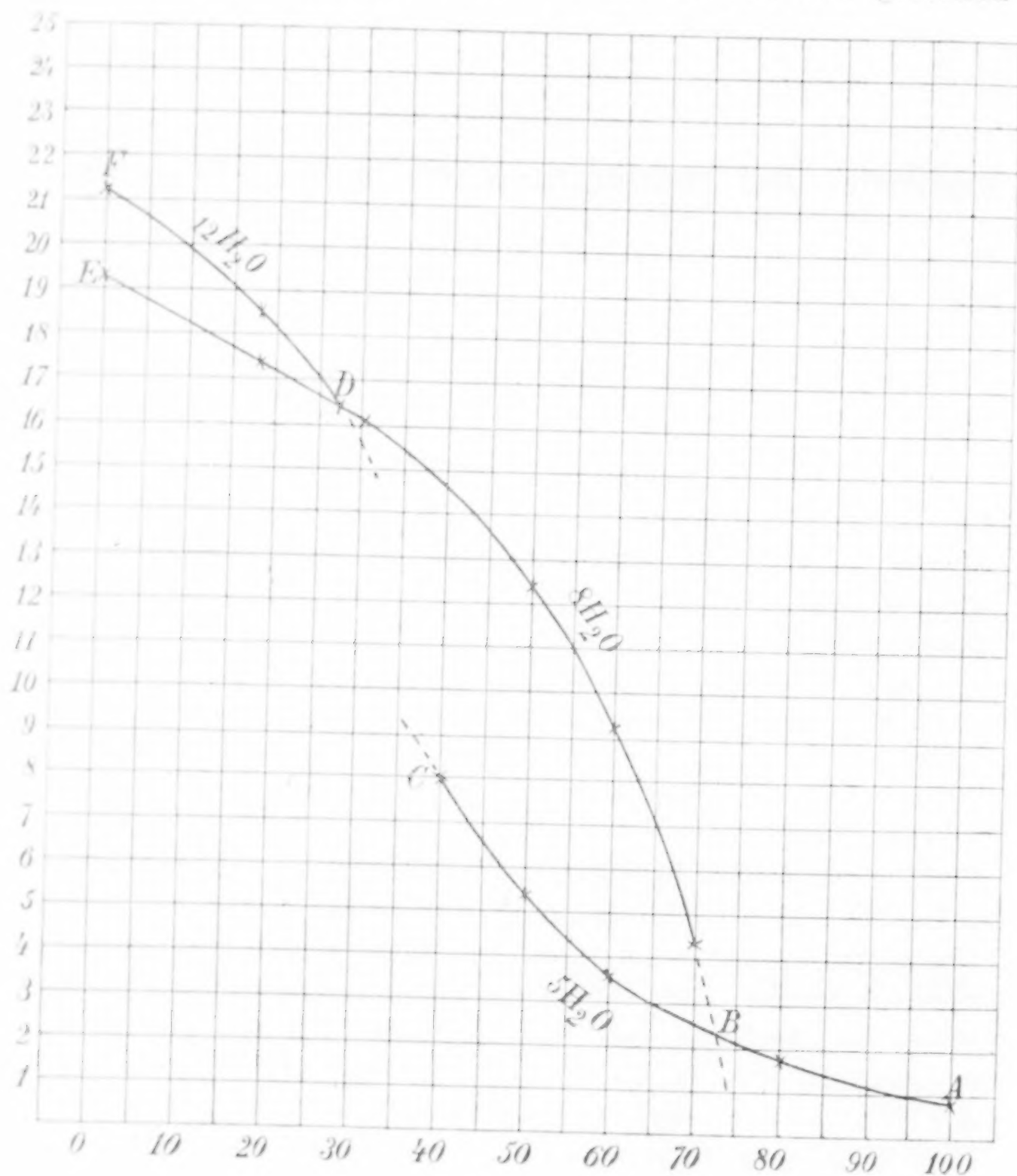


Fig. 1.

Temperaturintervallen stabilen Hydraten ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Zur Temperaturaxe konkave Löslichkeitslinien sind bisher äußerst selten beobachtet worden; mit Sicherheit nur in einigen

Fällen, wo ein Maximum der Löslichkeit auftritt; von LUMSDEN¹ ist sogar ihre Möglichkeit bestritten worden, doch läßt sich theoretisch der Beweis für LUMSDENS Behauptung nicht erbringen. Dagegen ist die von MUTHMANN und RÖLIG gezeichnete Kurvenlage der labilen und stabilen Hydrate direkt mit der Theorie im Widerspruch; denn „Die Löslichkeit verschiedener fester Stoffe, die mit demselben Lösungsmittel übereinstimmende Lösungen ergeben können, folgt der umgekehrten Reihenfolge ihrer Beständigkeit; die beständigste Form gibt also die verdünnteste Lösung, die unbeständigste die konzentrierteste.“ (OSTWALD, Lehrbuch, II. 2. S. 781.) Der Beweis für die Richtigkeit des Satzes läßt sich im vorliegenden Falle leicht erbringen: Wenn nach MUTHMANN und RÖLIG z. B. bei 50° das stabile 8-Hydrat eine größere Löslichkeit besitzt, als das labile 5-Hydrat, so würde eine gesättigte Lösung des letzteren noch eine gewisse Quantität vom 8-Hydrat aufnehmen können; wird nun die in bezug auf 8-Hydrat gesättigte, in bezug auf 5-Hydrat übersättigte Lösung von ihrem Bodenkörper getrennt und mit 5-Hydrat geimpft, so kristallisiert 5-Hydrat aus und daneben verbleibt eine an 5-Hydrat gesättigte Lösung. Es würden sich also durch Wiederholung dieses Prozesses beliebige Mengen des Oktohydrats ohne Energieaufwand in 5-Hydrat verwandeln lassen; das aber steht in Widerspruch mit den angenommenen Stabilitätsverhältnissen, denn nach der bekannten Definition ist der Stoff *A* stets der labile gegenüber *B*, der sich in Berührung mit dem letzteren in *B* umwandelt. Entweder also ist hier bei 50° 5-Hydrat stabiler als 8-Hydrat, oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, so muß das 8-Hydrat eine geringere Löslichkeit haben, als das 5-Hydrat.

Auch ganz allgemein läßt sich der oben ausgesprochene Satz über die Beziehungen zwischen Stabilität und Löslichkeit beweisen.²

Es sei die Umwandlungstemperatur eines Hydrats *A* in das Hydrat *B* T^0 . Von dem System 1 Mol *A* + x Mol H_2O , in dem x gerade die zur Herstellung einer bei T^0 gesättigten Lösung erforderliche Wassermenge ist, kann man nun bei T^0 auf zwei Wegen zur gesättigten Lösung kommen. 1. Man löst das Mol *A* direkt in den x Molen Wasser, wobei die Wärmetönung q_A betrage. 2. Man läßt zunächst bei T^0 die Umwandlung von *A* in *B* erfolgen, wobei

¹ *Journ. Chem. Soc. London* 81. (1902), 363.

² Durchgeführt konnte ich diesen Beweis, der prinzipiell nicht neu ist, nirgends finden; ich teile ihn deswegen mit.

die Wärmetönung q_U sei, und läßt dann das umgewandelte System mit dem Wasser zur gesättigten Lösung zusammentreten, wobei die Wärmetönung q_B auftritt. Da bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten von A und B identisch sind, muß man in beiden Fällen zu identischen Lösungen gelangen, und da man von den gleichen Systemen ausgegangen ist, so muß zwischen den entwickelten Wärmemengen die Beziehung bestehen:

$$q_A = q_B + q_U \text{ oder } q_A - q_U = q_B \quad (1)$$

Nun ist die Änderung der Löslichkeit eines Stoffes mit der Temperatur $\left(\frac{d \ln C}{dT}\right)^1$ mit der Lösungswärme (q) durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T} = \frac{Q}{T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T} \quad (2)$$

Hier bedeutet q die Wärme, die aufgenommen wird, wenn sich 1 Mol bis zur Sättigung in reinem Lösungsmittel löst, q_C die Wärmemenge, die beim Übergange des reinen Lösungsmittels in eine unendlich große Menge der gesättigten Lösung absorbiert wird; $Q = q - q_C$ ist die sogenannte „letzte“ oder „theoretische“ Lösungswärme, T ist die absolute Temperatur und $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ die (unbekannte) Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration bei konstanter Temperatur. Die Bedeutung der Formel besteht darin, daß sie aus der Größe Q auf den Verlauf der Löslichkeitskurve zu schließen gestattet. Das Vorzeichen der Größe $\frac{d \ln C}{dP}$ wird nämlich entschieden durch das Vorzeichen von Q , wenn letztere im thermodynamischen Sinne (positiv bei Absorption von Wärme) gerechnet wird, da $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ aller Erfahrung nach positiv ist. Demnach steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, wenn Q (thermodynamisch) positiv ist, im entgegengesetzten Falle nimmt die Löslichkeit ab.

Wendet man nun die Formel 2 auf die Hydrate A und B bei der Umwandlungstemperatur T an, so erhält man für A :

¹ $\ln C$ bezeichnet den natürlichen Logarithmus der Konzentration.

$$\frac{d \ln C_A}{dT} = \frac{q_A - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T} \quad (3)$$

und für B :

$$\frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{q_B - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T}$$

Es ist nun aber nach (1) $q_B = q_A - q_C$, also ergibt sich

$$\frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{(q_A - q_C) - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T} \quad (4)$$

Hieraus folgt zunächst, daß im Umwandlungspunkte eine sprungweise Änderung der Löslichkeit stattfindet, da der für die Größe $\frac{d \ln C}{dT}$ maßgebende Wert q_A eine plötzliche Änderung um q_U erfährt.

Durch Subtraktion der Gl. 4 von Gl. 3 erhält man dann

$$\frac{d \ln C_A}{dT} - \frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{q_U}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T}$$

Für positive Werte von $\frac{d \ln C}{dT}$ ist also $\frac{d \ln C_B}{dT} < \frac{d \ln C_A}{dT}$.

Für negative Werte dagegen ist $\frac{d \ln C_B}{dT}$ negativ größer als $\frac{d \ln C_A}{dT}$. Im ersteren Falle verläuft die Löslichkeitskurve von B oberhalb des Umwandlungspunktes flacher, im letzteren steiler als die des hier labilen A wegen der bekannten Beziehungen zwischen Vorzeichen des Differentialquotienten und Zu- oder Abnahme der Funktion. In beiden Fällen also erscheint die Kurve von B der labilen von A gegenüber im Sinne des Uhrzeigers gedreht, d. h. die Löslichkeit des oberhalb T stabilen Hydrates B ist hier stets kleiner als die des labilen Hydrats A .

Nachdem theoretisch die Unmöglichkeit des von MUTHMANN und RÖLIG angegebenen Kurvenverlaufes erkannt war, mußte ich die Löslichkeitslinien der Cerosulfathydrate von neuem experimentell feststellen, weil schließlich immerhin die Möglichkeit zugegeben werden konnte, daß die Theorie nicht ausreichend sei, oder vielleicht

nicht ordnungsgemäß angewandt war. Die folgenden Ausführungen werden zeigen, daß beide Annahmen nicht erforderlich sind. Meine Versuche befinden sich — wie vorausgeschickt werden mag — in bestem Einklang mit der Theorie, und die Angaben von MUTHMANN und RÖLIG sind nur aus sehr erheblichen experimentellen Fehlern zu erklären.

Die Hydrate des Cerosulfats.

Um bei den folgenden Löslichkeitsbestimmungen die Übersicht zu erleichtern, sollen hier zunächst Darstellungsweisen und Eigenschaften der einzelnen Hydrate des Cerosulfats zusammengestellt werden. Ihre Stabilitätsverhältnisse werden erst später besprochen werden. Von den sehr zahlreichen älteren Angaben sind nur die wichtigsten herangezogen.

Cerosulfatanhydrid

erhält man durch Entwässern aller Hydrate bei etwa 450° oder aus Cerdioxyd, Ceroolalat und Ceronitrat durch Behandeln mit konzentriertem H_2SO_4 und Verdampfen der überschüssigen Säure bei 400 bis 500°. — Das wichtigste Charakteristikum für das Anhydrid ist seine sehr große Löslichkeit in Eiswasser, die es gestattet, in sehr kurzer Zeit fast beliebig konzentrierte Lösungen von Cerosulfat herzustellen, aus denen man dann je nach der Behandlung die verschiedenen Hydrate gewinnen kann.

Cerosulfatdodekahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Dies Hydrat wurde zuerst von JOLIN¹ in Form asbestartiger Nadeln beim freiwilligen Verdunsten einer konzentrierten neutralen Cerosulfatlösung beobachtet. MUTHMANN und RÖLIG² stellten es in der Weise dar, daß sie zunächst mehr als 20 g Anhydrid in Eiswasser lösten und mit dem Eintragen des Anhydrids fortfuhren, bis die Lösung zu opalisieren begann, worauf sie die Kristallisation in Eis sich vollenden ließen. — Nach meinen Erfahrungen erhält man das 12-Hydrat sicher, wenn man eine möglichst konzentrierte klare Lösung von Cerosulfat herstellt und diese im Eisschrank über Schwefelsäure verdunsten läßt. Die vollständige Kristallisation

¹ Bull. soc. chim. [2] 21, 533.

² Z. anorg. Chem. 16 (1898), 454.

ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Bei mangelhafter Kühlung finden sich gelegentlich einzelne Kristalle von 8-Hydrat vor. — Man erhält das 12-Hydrat auch, wenn man 8- oder 9-Hydrat zirka drei Tage lang bei 0° mit wenig Wasser rührt.

Das 12-Hydrat bildet außerordentlich feine Nadeln, die zu einer watte- oder asbestähnlichen Masse verfilzt sind, seine Kristallform war nicht zu ermitteln. Einige Wasserbestimmungen ergaben folgende Werte:

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden ‰:
$\text{H}_2\text{O} = 27.55 \%$	27.20 27.31 27.08.

Cerosulfatenneahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Ein Cerosulfat mit $9 \text{H}_2\text{O}$ beschrieb MARIGNAC¹ doch zeigte sich bald, daß er nur das 8-Hydrat in Händen gehabt hatte. Als Entdecker des in hexagonalen Prismen kristallisierenden 9-Hydrats ist CZUDNOWITZ² zu bezeichnen, dessen Untersuchungen von HERMANN³ bald bestätigt wurden. Die Angaben dieser beiden Autoren veranlaßten MARIGNAC⁴ zu einer Revision seiner früheren Resultate, wobei er seinen Irrtum einsah, das 9-Hydrat nun wirklich darstellte und dessen Kristallform genau beschrieb. MUTHMANN und RÖLIG⁵ dagegen erhielten das 9-Hydrat niemals und nahmen an, daß es sich vielleicht nur in lanthanhaltiger oder in saurer Lösung bilde. MUTHMANN und RÖLIGS Ansicht blieb aber allein stehend, denn bald nach ihrer Untersuchung beschrieb auch WYROUBOFF⁶ das 9-Hydrat und sprach nun seinerseits die Vermutung aus, daß die Genannten es wegen unzureichender Reinheit ihres Materials nicht erhalten hätten. Auch KRAUS⁷ konnte das 9-Hydrat ohne Schwierigkeit nach MARIGNAC herstellen und ebenso erhielt ich es zuerst. Zur Darstellung des 9-Hydrats soll nach MARIGNAC eine Cerosulfatlösung bei 40—45° an der Luft verdampft werden. Hierbei entsteht jedoch, wie bereits WYROUBOFF bemerkte, und wie auch ich bestätigen konnte, vielfach neben 9-Hydrat das 8-Hydrat. Ich versuchte deswegen die Bildungs-

¹ *Mém. Soc. Phys. Genève* 14 (1855), 201—286. — *Oeuv. compl.* 1, 380.

² *Journ. prakt. Chem.* 80, 19.

³ *Journ. prakt. Chem.* 92, 126.

⁴ *Bibl. Univers. Archives* 46 (1873), 205. — *Oeuv. compl.* 2, 556.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 453.

⁶ *Bull. soc. chim.* [3] 25 (1901), 121.

⁷ *Dissert.*, Leipzig 1901. — *Z. Kryst.* 34, Heft 4.

bedingungen des 9-Hydrats etwas genauer festzulegen. Es wurde stets Anhydrid unter Rühren in Eiswasser gelöst, die filtrierte Lösung mit $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ geimpft und dann bei konstanter Temperatur eingedampft. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über alle Versuche.

Nummer	I		II	III	IV	V
	Es wurd. gelöst <i>a</i> g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in <i>b</i> g Eiswasser <i>a</i> <i>b</i>		Konzentr. In 100 H_2O sind g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Verdamp- fungs- temp. d. Lsg. ° C.	Verlauf und Produkte der Verdampfung	Analyse des entstehenden Hydrats: Gef. % Wass.
1	10	60	16.6	45	An den Wänden des Glases baumförmige Gebilde; hauptsächlich Nadeln, daneben deutlich Oktohydrat in Oktaedern.	Ausgesuchte Nadeln gaben 22.00 H_2O
2	10	20	50	36	Trotz Impfen war nur Oktahydrat entstanden.	—
3	10	100	10	36 später 44	baumförmige Gebilde und Nadeln.	22.12
4	10	100	10	50	Wie bei Nr. 3.	22.01
						22.24
						22.21
						22.28
5	10	100	10	40—45	Zuerst neben H_9 etwas H_8 . Nach Entfernung der Kristalle wurde Mutterlauge schnell bei 45° verdampft. U. d. M. vereinzelte Oktaeder.	22.07
6	25	400	6.25	40—45	Lösg. wurde schnell vollständig trocken gedampft. Nur Nadeln.	22.19
						22.11
7	10	60	16.6		Nachdem ein Teil d. Krist. bei 45° ausgeschieden war als H_8 u. H_9 , wurde d. Mutterlauge bei Zimmertemp. über H_2SO_4 verdampft. Es resultierte $\text{H}_9 + \text{H}_{12}$.	25.45

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß aus den konzentrierteren Lösungen mit mehr als 10 g Anhydrid auf 100 g Wasser meist trotz des Impfens auch Oktohydrat gebildet wird, während man aus verdünnteren Lösungen reines 9-Hydrat erhält. Ich möchte jedoch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß gelegentlich bei Wiederholung von Versuch 6 in der Hauptsache 8-Hydrat entstand, vielleicht weil die Luft viele Keime des letzteren enthielt. Jedenfalls ist hieraus zu schließen, daß die bei der Bildung von ganz reinem 9-Hydrat mitspielenden Umstände noch nicht völlig aufgeklärt sind. Die Gründe für das meist gleichzeitige Entstehen von 8- und 9-Hydrat¹ werden später besprochen werden.

Das 9-Hydrat kristallisiert in hexagonalen Prismen, die von MARIGNAC² zuerst, sodann von KRAUS³ gemessen worden sind; letzterer fand einfachere Formen und stellte sie in die hexagonal-bipyramidale Klasse. Nach MARIGNAC ist das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0.73100$, nach KRAUS $1 : 0.72958$. Dieser fand bei den optisch einachsigen Kristallen schwach positive Doppelbrechung. Das 9-Hydrat ist mit dem entsprechenden Salz des Lanthans vollkommen isomorph. Sein spez. Gew. ist nach KRAUS 2.831, nach WYROUBOFF⁴ 2.841.

Cerosulfat-oktohydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Hydrat ist am längsten bekannt und am häufigsten dargestellt worden. Wie bereits erwähnt, stellte MARIGNAC⁵ seine Kristallform (rhombische Pyramide) fest, in der Meinung 9-Hydrat vor sich zu haben. HERMANN⁶ ermittelte dann die richtige Zusammensetzung der Oktaeder, worauf MARIGNAC⁷ seinen früheren Irrtum verbesserte. Die optischen Eigenschaften des 8-Hydrats wiesen nach DES CLOIZEAUX⁸ gleichfalls auf das rhombische System

¹ WYROUBOFF gibt sogar an, daß stets neben viel 8-Hydrat nur wenig 9-Hydrat entstehe. Das ist wohl nur bei stark übersättigten Lösungen der Fall. BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* **34**, 218, hat 19 Jahre lang aus neutralen Lösungen bei 40–45° niemals 9-Hydrat erhalten können.

² *Oeuv. compl.* **2**, 556.

³ l. c.

⁴ *Bull. soc. franc. de Minéralogie*, Februar 1901.

⁵ *Mém. soc. phys. Genève* **14** (1855), 201–286. — *Oeuv. compl.* **1**, 380.

⁶ *Journ. prakt. Chem.* **92**, 126.

⁷ *Bibl. Univ. Archives* **46** (1873), 193–217. — *Oeuv. compl.* **2**, 556.

⁸ *Mém. des savants étrangers* **18**, 682.

hin. Im Widerspruch zu allen früheren Autoren bezeichnete WYROUBOFF¹ das 8-Hydrat als triklin.

Man erhält das Salz leicht, wenn man eine möglichst konzentrierte Lösung des Anhydrids in Eiswasser auf 45—50° erwärmt. Es ist nicht günstig, die Flüssigkeit verdunsten zu lassen, weil sich sonst, wie ich mehrfach beobachten konnte, am Rande 9-Hydrat abscheidet.

Nach WYROUBOFF² ist das 8-Hydrat triklin und zwar merkwürdigerweise hemiedrisch, wie die genauen Kristallmessungen zeigten. Es besitzt ziemlich starke Doppelbrechung und sehr schwache Dispersion. Die optischen Eigenschaften bestätigen nach WYROUBOFF die Kristallmessungen. $d_{17^\circ} = 2.886$.

Einige Analysen gaben mir die folgenden Resultate:

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden ‰:		
$\text{H}_2\text{O} = 20.23 \%$	20.24	20.18	20.07
$\text{CeO}_2 = 48.33 \%$		48.11	

Cerosulfathexahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

HERMANN³ und JOLIN⁴ haben die Existenz dieses Hydrats behauptet; aber weder MUTHMANN und RÖLIG noch ich selbst konnten es je erhalten. Auch WYROUBOFF⁵ hat das 6-Hydrat nicht darstellen können, erklärt vielmehr die Angaben von HERMANN und JOLIN aus dem Auftreten eines Gemisches von 8- und 5-Hydrat, wie er solche mehrfach analysiert hat. Zum mindesten ist also die Existenz dieses Hydrats zweifelhaft.

Cerosulfatpentahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Von OTTO⁶ wurde beobachtet, daß sich beim Erhitzen von Cerosulfatlösungen sternförmig vereinigte farblose Prismen des 5-Hydrats abscheiden, die sich beim Abkühlen wieder lösen. Diese Kristalle sind nach CZUDNOWITZ⁷ monoklin. Das 5-Hydrat ist

¹ Bull. soc. franc. de Minéralogie, Februar 1901.

² l. c.

³ Journ. prakt. Chem. [1] 30 (1869), 184.

⁴ Bull. soc. chim. [2] 20 (1874), 539.

⁵ Bull. soc. chim. [3] 25, 120.

⁶ Pogg. Ann. 40, 404.

⁷ Journ. prakt. Chem. 80 (1860) 21.

vielfach analysiert und beschrieben worden u. a. von PETTERSON,¹ JOLIN,² HERMANN,³ WOLF,⁴ WING,⁵ THOMSEN⁶ und MUTHMANN und RÖLIG.⁷ Die erste genauere kristallographische Untersuchung ist — allerdings an didymhaltigen Material — von DES CLOIZEAUX⁸ ausgeführt worden. Später ist dann das 5-Hydrat kristallographisch und optisch sehr eingehend von WYROUBOFF⁹ und KRAUS¹⁰ studiert worden.

Der Weg zur Darstellung des Pentahydrats ist bereits durch die älteste Beobachtung OTTOS gegeben. Man verfährt am zweckmäßigsten so, daß man bei niedriger Temperatur hergestellte Cerosulfatlösungen (Mutterlaugen von 8- oder 9-Hydrat, mäßig konzentrierte Anhydridlösungen) bei 70—100° eindampft. Wichtig ist dabei, daß die Kristallisation aus übersättigter Lösung stattfindet.

WYROUBOFFS Angabe¹¹, es entstehe aus ganz säurefreien Lösungen auch oberhalb 70° neben 5-Hydrat stets 8-Hydrat, konnte ich nicht bestätigen. Es mag zugegeben werden, daß aus sehr stark übersättigten Lösungen vorübergehend 8-Hydrat auch bei 70° entstehen kann; aber jedenfalls muß es sich in Berührung mit 5-Hydrat schnell in dieses umwandeln. So erhielt ich z. B. reines 5-Hydrat, als angefeuchtetes 8-Hydrat nach dem Impfen 24 Stunden lang bei 70° gerührt wurde. Ebenfalls erhält man dies Hydrat, wenn man in siedendes Wasser Anhydrid einträgt und eine Zeitlang kocht. Auffällig ist es, daß aus 9-Hydrat spontan nie 5-Hydrat erhalten werden konnte.

Einige Wasserbestimmungen am 5-Hydrat ergaben folgende Werte.

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{H}_2\text{O} = 13.67\%$$

Gefunden:

$$13.49 \quad 13.67 \quad 13.75\%$$

¹ Gmelin-Kraut II, 1, S. 512.

² Bull. soc. chim. [2] 21, 533.

³ Journ. prakt. Chem. 92, 125.

⁴ Sill. Am. Journ. [2] 46, 53.

⁵ Sill. Am. Journ. [2] 49, 358.

⁶ Thermochem. Unters. III, S. 190.

⁷ Z. anorg. Chem. 16 (1898), 453.

⁸ Mém. des savants étrangers 18 (1867), 682.

⁹ Bull. soc. franc. Minéralog., Februar 1901.

¹⁰ Dissert. 1901. — Z. Kryst. 34, Heft 4.

¹¹ Bull. soc. chim. [3] 25 (1901), 105.

Das Cerosulfatpentahydrat kristallisiert in monoklinen Prismen; oftmals in Zwillingen, deren Zwillingschene nach MUTHMANN und RÖLIG unregelmäßig im Kristall verläuft. Das Achsenverhältnis ist nach WYROUBOFF $a:b:c = 1.5002:1:1.0877$, nach KRAUS $1.4656:1:1.1264$. Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Weitere kristallographische und optische Einzelheiten finden sich bei WYROUBOFF und KRAUS. Nach JOLIN¹ ist das 5-Hydrat luftbeständig, nach HERMANN² werden die Kristalle unter Wasseraufnahme an der Luft trübe. Ich konnte letzteres nicht beobachten. Das spez. Gew. des 5-Hydrats fanden NILSON und PETTERSON³ zu 3.220, WYROUBOFF bei 17° zu 3.176, KRAUS zu 3.160. Die spezifische Wärme ist nach NILSON und PETTERSON 0.1999. Die Lösungswärme von $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4.4 H_2O$ bestimmte THOMSEN⁴ zu + 16 126 cal.

Cerosulfattetrahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

WYROUBOFF⁵ hat beobachtet, daß die Kristalle des 8-Hydrats schon bei Sommertemperatur, schneller bei 100° opak werden und ohne äußere Formänderung in ein Aggregat mikroskopischer, stark doppeltbrechender Nadeln übergehen, die nach ihrer Längsrichtung auslöschen und zweiachsig sind. Der Wassergehalt dieser Kristalle beträgt 4 Mole. Sie sollen sich in Gegenwart von Wasser je nach der Temperatur in eins der Hydrate mit 9, 8 oder 5 Molen Wasser umwandeln. — Da das Tetrahydrat sonst nirgends beobachtet worden ist, so zweifelte ich zunächst an der Existenz eines individuellen Tetrahydrats — besonders da dieses sich immer mit Wasser in andere Hydrate umwandeln sollte — bis ich auf einem von WYROUBOFFS Verfahren ganz abweichenden Wege selbst auf das Tetrahydrat stieß. —

Als bei einem Versuche, die Löslichkeit des 9-Hydrats bei 70° zu bestimmen, das Salz etwa 20 Stunden mit Wasser geschüttelt wurde, zeigte sich, daß der Bodenkörper in eine aus kurzen Prismen bestehende watte- oder asbestähnliche Masse verwandelt war, die nach dem Trocknen bei 70° einen Wasserver-

¹ l. c.

² l. c.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 1459.

⁴ *Thermochem. Untersuchungen III*, S. 190.

⁵ *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 119.

lust von 10.94% zeigte, was auf ein Tetrahydrat (Theorie 11.25% H_2O) hindeutete.

Hiernach stellt man das 4-Hydrat zweckmäÙig in der Weise dar, daÙ man 9-Hydrat — am besten mit 4-Hydrat geimpft¹ — in wenig Wasser suspendiert, bei 70° etwa 48 Stunden lang schüttelt und die Masse dann bei derselben Temperatur trocknet. — Will man die Darstellung des 9-Hydrats umgehen, so kann man eine sehr verdünnte (1%ige) Sulfatlösung nach dem Impfen mit 4-Hydrat auf dem Wasserbade eindampfen. Hierbei muÙ Übersättigung sorgfältig vermieden werden, weil sonst spontan 5-Hydrat entsteht. Aus diesem Grunde ist es zweckmäÙig, die Temperatur nicht über 80° etwa steigen zu lassen. — Auch durch Trocknen der 8- und 9-Hydrate bei 100° — nach WYROUBOFF — konnte ich später das 4-Hydrate erhalten. Einige Wasserbestimmungen an den nach diesen Methoden dargestellten Produkten gaben folgende Werte.

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

$\text{H}_2\text{O} = 11.25\%$

11.18 11.33 11.14 11.39%

WYROUBOFFS Angabe über die Existenz des 4-Hydrats hat sich also bestätigt und auch seine Beschreibung dieses Stoffes ist zutreffend; dagegen sind mir seine Bemerkungen über das Verhalten des 4-Hydrats gegen Wasser völlig unverständlich. Abwärts bis 40° wandelt sich 4-Hydrat in Gegenwart von Wasser nicht nur in kein anderes Hydrat um, sondern alle anderen Hydrate sind in diesem Temperaturintervall dem 4-Hydrat gegenüber nur metastabil oder labil und verwandeln sich in dieses, entweder nach dem Impfen oder spontan innerhalb kurzer Zeiträume. Der experimentelle Beweis hierfür wird später bei der Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen gegeben werden.

Löslichkeitsbestimmungen.

a) Versuchstechnik.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen wurde z. T. ein Sulfat verwendet, das aus DE HAËNS chemisch reinem Cernitrat bereitet war, zum Teil ein von Herrn Dr. R. J. MEYER hergestelltes Sulfat von

¹ Impfen beschleunigte nur die Umwandlung, die auch spontan stattfindet.

großer Reinheit.¹ Das erstere enthielt nur Spuren von Didym. Im Gegensatz zu WYROUBOFF glaube ich nicht, daß geringe Verunreinigungen irgend welchen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeitsbestimmungen haben, besonders da doch weitgehende Isomorphie herrscht. — Übrigens war mein Material zum Schlusse sicher mit etwas Lanthan verunreinigt, da ja $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei der 9-Hydratdarstellung zum Impfen verwendet und das entwässerte Sulfat immer wieder in Arbeit genommen wurde. Auf ca. 150 g Cersulfatanhydrid kam zum Schluss endlich etwa 0.5 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Festes Hydrat wurde mit einer entsprechenden Wassermenge entweder in einem Erlenmeyerkölbchen mit einem mechanisch betriebenen Rührer gerührt oder in einem kleinen Gläschen geschüttelt. Die Schüttel- oder Rührdauer betrug meist mehr als 20 Stunden, bisweilen jedoch genügten 3—5 Stunden. Als Bad von konstanter Temperatur diente der gewöhnliche OSTWALDSche Thermostat mit mechanischer Rührung und Toluol- oder Xylolregulator. Die Versuche bei 0° wurden in schmelzendem Eis ausgeführt; zur Erzeugung konstanter Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur wurde der Thermostat durch fließendes Leitungswasser gekühlt. Während des ersten Teiles der Arbeit wurden die Proben aus den Schüttelgläschen durch eine Vorrichtung entnommen, die das Filtrieren im Thermostaten unter Wasser ermöglichte. Später entnahm ich die Proben durch eine Pipette mit Watteverschlufs. Die in einem Wäageglas mit eingeschliffenen Stopfen gewogenen Lösungen wurden auf dem Wasserbade trocken gedampft und das verbleibende Pentahydrat sodann in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen bei 450—500° getrocknet.²

Da die meisten der erwähnten Apparate hinreichend bekannt sind, so erübrigt sich eine nähere Besprechung. Neu dürfte die von mir benutzte Schüttelvorrichtung sein, die deswegen beschrieben werden soll. —

Die Vorrichtung besteht lediglich aus einem aus Glasrohr her-

¹ Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Dr. R. J. MEYER für seine lebenswürdige Hilfe bei der Bereitung des Materiales sowie für die bereitwillige Hergabe eines Teiles seiner Präparate auch hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

² Zuerst war die zur Erzeugung dieser Temperatur erforderliche Stromstärke mit einem Pyrometer festgestellt worden; später wurde dann immer mit der ermittelten Stromstärke gearbeitet und die Temperatur nur gelegentlich kontrolliert.

gestellten Rührer (Fig. 2), von der nebenstehenden Form (a) an dem unten die zu schüttelnden Gefäße durch Draht oder Gummiringe und Korken befestigt werden (b). Sollen die Gefäße geschüttelt werden, so stellt man den Rührer nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Horizontale in den Thermostaten und versetzt ihn in Drehung. Die Wirkungsweise ergibt sich aus den Fig. c und d. Um zu verhindern, daß die

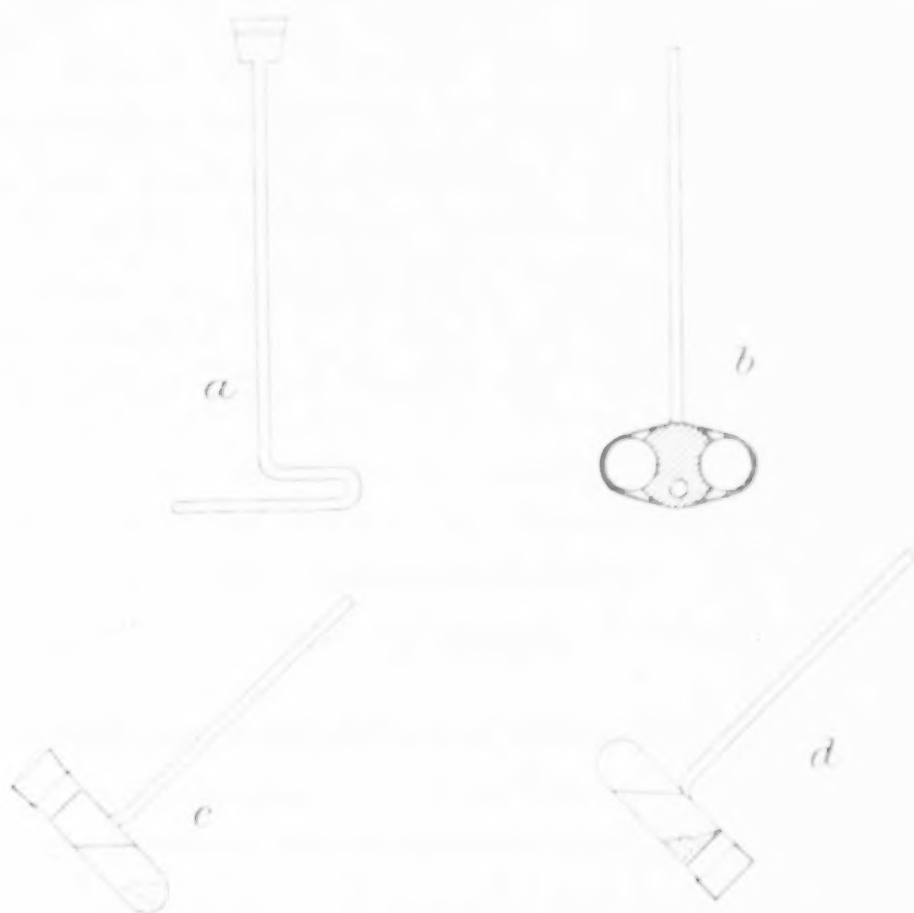


Fig. 2.

a Rührer von der Seite. b Rührer mit Kork und Gläsern von vorn.
c Anfangsstellung. d Stellung nach $\frac{1}{2}$ Drehung.

Bewegung vom Motor auf den Rührer übertragende Schnur aus der Rolle des letzteren herausspringt, ist es erforderlich, die Achse des Rührers stets in eine Ebene zu bringen, die senkrecht steht zu der durch die Antriebsscheibe des Motors gehenden Ebene. Der besondere Vorteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß am Thermostatengefäß keinerlei Vorrichtungen zur Befestigung und zum Antrieb einer Horizontalwelle vorhanden zu sein brauchen und daß jeder Rührer lediglich durch die schiefe Stellung zu einer Schüttelvorrichtung umzugestallt ist.¹

¹ Der „schiefe Rührer“ dürfte besonders zweckmäßig sein, bei den Versuchen über kritische Daten u. dergl., bei denen man sich bisher meist mit recht primitiven Schüttelvorrichtungen begnügte.

b) Die Versuchsergebnisse.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Hydrate waren nach den oben angegebenen Methoden dargestellt worden. Vor ihrer Benutzung überzeugte ich mich durch eine Analyse von ihrer Reinheit. In den Tabellen sind die verschiedenen Hydrate durch H_{12} , H_9 , H_8 , H_5 und H_4 bezeichnet. Es sind durchweg nur die mit offenbaren Fehlern behafteten Versuche — übrigens nur wenige — fortgelassen worden, während alle anderen Versuche, deren Fehler nicht zutage lagen, in die Tabellen aufgenommen sind.

Die Zuverlässigkeit der Löslichkeitsbestimmung läßt sich ohne weiteres aus den Parallelversuchen beurteilen. Beim 12-, 9- und 8-Hydrat betragen die größten Abweichungen nur selten mehr als 1 % des Wertes. Dagegen sind beim 5- und 4-Hydrat die Fehler zum Teil erheblich größer. Die Gründe hierfür werden später besprochen werden.

Dodekahydrat.

Tabelle II.

Löslichkeit des Cerosulfatdodekahydrats. (Kurve 12 von Fig. 4.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $Ce_2(SO_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten g $Ce_2(SO_4)_3$	100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $Ce_2(SO_4)_3$
23	0	5 H_{12} — 10 H_2O	20	4.9338	0.6990	14.17	16.51	16.56	0.525
28	0	Feuchtes H_{12}	20	5.6530	0.8040	14.22	16.58		
29 ¹	0	"	24	12.7182	1.8088	14.22	16.58		
34 ²	18.8	10 H_{12} (feucht) 20 H_2O	23	15.5988	2.3260	14.91	17.52	17.52	0.555
33a	19.2	Feuchtes H_{12}	3	7.3168	1.1044	15.09	17.77	17.70	0.561
33b ³	19.2	" "	6	16.7359	2.5093	14.99	17.64		
38 ⁴	26	" "	ca. 7	—	—	—	—		

¹ Fortsetzung von Nr. 28.

² Die Temperatur schwankte etwas, es wurde mehrfach Hydrat nachgegeben.

³ Fortsetzung von 33 a; Schütteldauer nur kurz, weil Umwandlung zu befürchten war.

⁴ Nach 7 Stunden war Umwandlung in H_8 eingetreten.

Von 0° liefs sich die Löslichkeit des 12-Hydrats bis gegen 20° verfolgen. Bei 26° war eine Bestimmung nicht mehr möglich, weil ziemlich schnell Umwandlung in 8-Hydrat begann, die nach 7 Stunden vollendet war (Versuch 38). Unzutreffend ist nach den angeführten Bestimmungen WYROUBOFFS¹ Angabe, dafs das 12-Hydrat stets löslicher sei als alle anderen Hydrate.

Die von meinen Werten völlig abweichenden Bestimmungen von MUTHMANN und RÖLIG am 12-Hydrat (vgl. Fig. 3 die mit 12 bezeichneten Kurven) finden ihre Erklärung aus der Versuchsmethode der letzteren Herren. Sie schreiben:² „Man ging aus von der bei 0° gesättigten Lösung, welche wie oben beschrieben erhalten worden war. Unter Schütteln wurde langsam die Temperatur erhöht und Proben der Flüssigkeit analysiert“. Hierbei sind Übersättigungen kaum zu vermeiden. Weil die Herstellung des trockenen 12-Hydrats in größeren Quantitäten etwas mühevoll ist, hatte ich versucht, die Löslichkeitsbestimmungen so auszuführen, dafs ich eine Lösung, aus der bereits im Eisschrank viel 12-Hydrat auskristallisiert war, mit ihrem Bodenkörper bei konstanter Temperatur längere Zeit rührte. Folgende Werte wurden erhalten:

Schütteldauer bei 0°:	100 g Wasser lösten:
2.5 Stunden	20.51 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
5.5 „	17.79 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
20 „	16.91 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Als ich von Wasser und 12-Hydrat ausging, erhielt ich den Wert 16.56 (Versuche 23, 28, 29). Demnach ist auch nach zwanzigstündigem Rühren die Übersättigung noch nicht aufgehoben, und da, wie die angeführten Zahlen auch zeigen, die Annäherung an das Gleichgewicht um so langsamer erfolgt, je geringer die Übersättigung ist, so läfst sich gar nicht absehen, wann das Gleichgewicht von übersättigten Lösungen aus erreicht sein wird. Um Zeit zu sparen, habe ich deswegen vorgezogen, das Gleichgewicht stets „von unten her“ zu erreichen. Die Richtigkeit der Werte ist durch Übereinstimmung verschiedener Versuche mit wechselnder Schütteldauer verbürgt.

¹ *Bull. soc. chim.* [3] 25 (1901), 122.

² *Z. anorg. Chem.* 16, 457.

Enneahydrat.

Tabelle III.

Löslichkeit des Cerosulfatenneahydrats (Kurve 9 von Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	100 g Wasser lösen g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
39*	0	$2\text{H}_9 - 8\text{H}_2\text{O}$	$4\frac{3}{4}$	8.3574	0.7628	9.128	10.05	20.98	0.665
45*	0	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	6	11.7123	1.6890	14.42	16.86		
48	0	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	10.6905	1.8548	17.35	20.99		
52	0	$3.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	25	11.5609	2.0051	17.34	20.98		
74 ¹	15	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	ca. 20	11.1852	1.1842	10.59	11.84	11.87	0.376
74a ¹	15	"	"	8.7606	0.9312	10.63	11.90		
51	21	$3.5\text{H}_9 - 20\text{H}_2\text{O}$	6	18.4386	1.6342	8.863	9.725	9.725	0.308
37	30	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22	7.1983	0.4931	6.850	7.353	7.353	0.233
43	31.2	$3\text{H}_9 - 20\text{H}_2\text{O}$	20	9.9094	0.6642	6.704	7.185	—	0.228
44	31.6	—	>48	8.6108	0.5756	6.686	7.164	—	0.227
30 ²	45	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22.5	10.0054	0.4952	4.950	5.207	5.266	0.167
31 ²	"	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22.5	10.0620	0.5086	5.056	5.325		
35	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	23	9.6271	0.4741	4.925	5.181	5.13	0.162
36	"	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	23	9.5616	0.4694	4.910	5.163		
41	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	9.7736	0.4744	4.855	5.102		
42	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	7.3779	0.3569	4.837	5.083		
67	50	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	10.3108	0.4602	4.465	4.673	3.88*	0.123
40 ³	60	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	21	9.3616	0.3494	3.733	3.877		
46	60	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	13.9833	0.5251	3.755	3.901		
47	60	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	7.7970	0.2900	3.719	3.863		
53 ⁴	65	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	$4\frac{1}{4}$	7.0674	0.2462	3.484	3.609	3.595	0.114
56	65	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	$2\frac{1}{2}$	9.7998	0.3388	3.457	3.581		

* Ungesättigt wegen zu kurzer Schütteldauer.

¹ 74 u. 74 a sind unabhängige Versuche; in beiden Fällen war die Temperatur des Nachts auf 16° gestiegen, doch wurde das Schütteln noch hinreichend lange bei 15° fortgesetzt.² Bodenkörper enthielt 21.57% H_2O , war also Gemisch von H_8 und H_9 .³ Bodenkörper enthielt 21.99% H_2O , ist also H_9 .⁴ In der Lösung schien bereits etwas H_4 vorhanden zu sein. (Beginnende Umwandlung).

Die Löslichkeitskurve (Fig. 4, Kurve 9) liefs sich von 0° bis 65° verfolgen, obgleich bei der letzteren Temperatur nach 4 Stunden bereits die Umwandlung in 4-Hydrat begann.

Über die Löslichkeit des 9-Hydrats lagen bisher nur einige Angaben von WYROUBOFF vor. In der folgenden Tabelle sind die Werte des letzteren mit meinen (graphisch interpolierten) Zahlen zusammengestellt.

Temperatur :	23°	34°	39°	46°	53°	68°
100 g H ₂ O lösen g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach						
WYROUBOFF:	7.39	5.70	5.29	5.04	4.60	3.77
KOPPEL :	9.1	6.72	5.93	5.05	4.4	3.5 (extrapol.)

Die Übereinstimmung ist, wie sich noch deutlicher aus Fig. 3 (Kurve 9) ergibt, lediglich zwischen 45° und 65°; bei niederen Temperaturen sind die Abweichungen erheblich; besonders bemerkenswert ist, daß unterhalb 45° WYROUBOFFS Werte für das 9-Hydrat erheblich tiefer liegen als die für das 8-Hydrat (Fig. 3), während bei meinen Bestimmungen das Umgekehrte der Fall ist. Ich vermute, daß WYROUBOFF, der über seine Methode nichts angibt, nicht lange genug geschüttelt hat; das 9-Hydrat erreicht bei niederen Temperaturen nur langsam sein Gleichgewicht, wie aus den Versuchen 39 und 45 von Tabelle III hervorgeht, bei denen nach 4³/₄ und 6 Stunden noch bei weitem nicht Sättigung erreicht war.

Oktohydrat. Tabelle IV.

Löslichkeit von Cerosulfatoktohydrat (Kurve 8, Fig. 4.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. Ce ₂ (SO ₄) ₃ g	100 g Lsg. enthalten g Ce ₂ (SO ₄) ₃	100 g Wasser lösen g Ce ₂ (SO ₄) ₃	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. Ce ₂ (SO ₄) ₃
19	0	3 H ₈ - 10 H ₂ O	5	11.2150	1.7995	16.04	19.11	19.09	0.605
20	0	4 H ₈ - 10 H ₂ O	5	9.7206	1.5566	16.01	19.07		
55	0	3.5 H ₈ - 10 H ₂ O	22.5	11.6977	1.8525	15.86	18.86		
73 ¹	15	2 H ₈ - 10 H ₂ O	ca. 20	11.0240	1.1010	9.988	11.10	11.06	0.350
73a ¹	"	1 H ₈ - 5 H ₂ O	"	5.2108	0.5172	9.926	11.02		
13 ²	20.5	3 H ₈ - 15 H ₂ O	20	12.3420	1.0752	8.712	9.543	9.525	0.302
14 ²	20.5	3 H ₈ - 15 H ₂ O	20	12.8763	1.1180	8.683	9.508		
1	30	4 H ₈ - 15 H ₂ O	>20	10.2430	0.7068	6.901	7.411	7.388	0.234
3	30	—	20	4.4714	0.3068	6.861	7.365		
4	40	3 H ₈ - 15 H ₂ O	22	7.6355	0.4286	5.613	5.947		
6	50	3 H ₈ - 15 H ₂ O	21.5	12.2995	0.5598	4.551	4.767	4.785	0.152
7	50	3 H ₈ - 15 H ₂ O	24	10.0962	0.4628	4.584	4.804		
8	60	2 H ₈ - 15 H ₂ O	Bei 57-60° 19 St. dann 4 St. bei 60°	13.8880	0.5392	3.882	4.039	4.064	0.129
9	60	2 H ₈ - 15 H ₂ O	"	12.6700	0.4976	3.927	4.089		
17 ³	60	3 H ₈ - 25 H ₂ O	21	20.2774	0.7778	3.836	3.989		

¹ 73 u. 73 a sind voneinander unabhängige Versuche. In beiden Fällen war nachts die Temperatur auf 16° gestiegen, doch wurde dann wieder längere Zeit bei 15° geschüttelt.

² Bodenkörper, bei 19° getrocknet, enthielt 20.18% H₂O ist also H₈.

³ Bodenkörper enthielt 20.23% H₂O, ist also H₈.

Die Löslichkeitslinie des 8-Hydrats liefs sich von 0° bis 60° verfolgen. Bei 70° war bereits nach $5\frac{1}{4}$ Stunden vollständige Umwandlung von 8-Hydrat in 5-Hydrat eingetreten.

Ältere Löslichkeitsbestimmungen liegen von MUTHMANN und RÖLIG¹ sowie von WYROUBOFF² vor. Mit den Zahlen der ersteren stimmt nur mein Wert bei 0° überein; mit steigender Temperatur nehmen dann die Differenzen ganz außerordentlich zu, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung und besser noch aus der Fig. 3 ergibt.

Bei t°	:	10°	20°	30°	40°	50°	60°
lösen 100 g H_2O g $Ce_2(SO_4)_3$ nach							
MUTHMANN und RÖLIG:		18.1	17.12	16.1	14.65	12.5	9.4
KOPPEL	:	13.15	9.65	7.4	5.95	4.8	4.0

Ich bin völlig aufgerstanden, irgend eine Erklärung für diese Abweichungen geben zu können, da gegen die von MUTHMANN und RÖLIG angegebene Versuchsmethode erhebliche Einwände hier nicht zu machen sind. Nur vermuten darf ich, daß auch hier, wie beim 12-Hydrat, Übersättigungserscheinungen zu den unrichtigen Resultaten von MUTHMANN und RÖLIG geführt haben. Für die Richtigkeit meiner Werte sprechen einmal die in der Einleitung erörterten theoretischen Erwägungen; andererseits die annähernde Übereinstimmung mit WYROUBOFFS Bestimmungen.

Bei t°	:	15°	24°	25°	28°	42°	56°	68°
lösen 100 g H_2O g $Ce_2(SO_4)_3$ nach								
WYROUBOFF:		11.46	8.10	7.93	7.69	5.36	3.99	2.77
KOPPEL	:	11.06	8.60	8.39	7.75	5.65	4.3 ³	—

Allerdings erkennt man aus der Fig. 3, daß WYROUBOFFS Werte nicht auf einer glatten Kurve liegen und deswegen wohl nicht sehr genau sein dürften.

Pentahydrat.

Der Verlauf der Löslichkeitslinie des 5-Hydrats wurde von 45° bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung (etwa 100.5°) festgestellt. Bei 45° ist, wie Versuch 21 zeigt, bereits nach 20 Stunden

¹ Z. anorg. Chem. 16, 450.

² Bull. soc. chim. [3] 25, 1.

³ Die Werte sind der Kurve 8 aus Fig. 4 entnommen.

Tabelle V.

Löslichkeit von Cerosulfatpentahydrat (Kurve 5, Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	100 g Wasser lösen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
21 ¹	45	2 H ₅ - 10 H ₂ O	20	9.2803	0.6838	7.369	7.954]		—
22 ²	45	2 H ₅ - 10 H ₂ O	5.5	10.4640	0.8492	8.116	8.833		0.280
18 ³	60	?H ₅ —	21	20.1649	0.6342	3.145	3.247		0.103
10 ⁴	70	2 H ₅ - 15 H ₂ O	5 ¹ / ₂	11.5654	0.2165	1.872	1.907		
12a ⁵	70	4 H ₅ - 50 H ₂ O	21	8.5950	0.1634	1.901	1.938	1.929	0.0611
12b ⁵	"	" "	26	12.6800	0.2360	1.861	1.897		
12c ⁶	"	" "	45	16.8593	0.3265	1.936	1.974		
15a	80	2 H ₅ - 50 H ₂ O	20 ³ / ₄	15.8954	0.1878	1.181	1.196	1.207	0.0382
15b ⁷	"	" "	23 ¹ / ₂	17.2636	0.2079	1.204	1.219		
16a	90	—	18 ¹ / ₂	14.1231	0.1190	0.8426	0.8498	0.8355	0.0265
16b ⁸	"	—	23	14.8798	0.1212	0.8143	0.8212		
72a ⁹	100.5	—	2	15.1650	0.0704	0.464	0.467	0.469	0.0149
72b ¹⁰	"	—	2	15.9382	0.0748	0.469	0.471		

* Dieser Versuch wurde ausgeführt, weil das Ergebnis von 10 unwahrscheinlich schien und der Bodenkörper (10) nicht untersucht war. Aus 12 ergibt sich jedoch (Übereinstimmung mit 10), daß die Umwandlung bereits in 5¹/₂ Stunden vollständig ist.

¹ Nach mikroskopischer Prüfung ist H₅ verschwunden und durch H₈ ersetzt. Wird bestätigt durch die geringere Löslichkeit.

² Bodenkörper nach mikroskopischer Prüfung H₅.

³ Rückstand enthielt 13.75 % H₂O nach dem Trocknen bei 60°, also H₅.

⁴ Es hat also Umwandlung H₅ → H₈ stattgefunden. Zur Sicherung diene 12 a—c.

⁵ Fortsetzung von 12 a.

⁶ Fortsetzung von 12 a. Bodenkörper: 13.49 % H₂O. Theorie: 13.67 % für H₅.

⁷ Fortsetzung von 15 a.

⁸ Fortsetzung von 16 a.

⁹ Beim Siedepunkt der Lösung.

¹⁰ Wiederholung von 72 a.

eine spontane Umwandlung von 5-Hydrat in Oktohydrat eingetreten. Deswegen wurde nicht versucht, die Löslichkeit unterhalb 45° zu bestimmen. Auffällig ist es, daß der prozentische Fehler zwischen den einzelnen Bestimmungen hier viel größer ist, als beim 8- und 9-Hydrat. Das mag zum Teil daran liegen, daß die absoluten Löslichkeitswerte sehr klein sind, während die Wägefehler u. dergl. konstant bleiben; zum Teil ist es auch dadurch bedingt,

dafs die Wasserverdunstung während des Aufsaugens der Lösungen bei den hohen Temperaturen sehr merklich wird und verschieden grofse Fehler veranlafst, da die Zeitdauer des Saugens natürlich bei zwei Versuchen nicht gleich ist.

Vergleicht man die MUTHMANN-RÖLIGSchen Werte für das 5-Hydrat mit den meinen (Fig. 3, Kurve 5), so erkennt man, dafs hier wenigstens die Formen der Löslichkeitskurve einigermafsen übereinstimmend sind. Die absoluten Werte dagegen sind noch recht verschieden, wenn auch die Abweichungen nicht so erheblich werden wie beim Oktohydrat. Mit WYROUBOFFS Bestimmungen stehen meine Zahlen nur oberhalb 65° in Einklang, wie der folgende Vergleich zeigt:

Bei t°	:	49°	68°	78°	93°
lösen 100 g H ₂ O WYROUBOFF:		3.62	1.82	1.64	0.79
g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach KOPPEL :		6.55	2.1	1.32	0.71

Ich möchte fast glauben, dafs WYROUBOFF bei 49° vier-Hydrat als Bodenkörper gehabt hat. (Vergl. Fig. 3.)

Tetrahydrat.

Die Löslichkeitslinie des Tetrahydrats wurde von 35° bis zum Siedepunkte der gesättigten Lösung (ca. 100.5°) verfolgt. Es traten hier zuerst unerwartete und unerklärliche Schwierigkeiten auf, indem bei Wiederholung desselben Versuches ganz verschiedene Löslichkeitswerte erhalten wurden. In die Tabelle VI. habe ich alle erhaltenen Werte aufgenommen, um den Verlauf der Versuche zu charakterisieren. Als unbrauchbar durch Klammern gekennzeichnet sind die von mehreren annähernd übereinstimmenden Zahlen stark abweichenden Werte. Im Verlaufe der Untersuchung kam ich dann zu der Überzeugung, dafs ein Teil der Unsicherheit durch Übersättigungserscheinungen hervorgerufen worden war. Ich hatte nämlich zuerst stets das Tetrahydrat mit kaltem Wasser übergossen und dann in den Thermostaten gestellt. Da das Salz in kaltem Wasser viel mehr — und auch schneller, wie das Anhydrid — löslich ist als in warmen, so mußte sich eine übersättigte Lösung bilden, die während der Versuchsdauer nicht ins Gleichgewicht kam. Als das Wasser auf die Versuchstemperatur vorgewärmt und dann mit Tetrahydrat beschickt wurde, fielen die grössten Abweichungen fort. Andererseits sind auch hier aus den bereits beim Pentahydrat

Tabelle VI.

Löslichkeit von Cerosulfattetrahydrat (Kurve 4, Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $Ce_2(SO_4)_3$	100 g Lsg. enthalten $Ce_2(SO_4)_3$	100 g Wasser lösen $Ce_2(SO_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $Ce_2(SO_4)_3$
78a	35	3 H ₄ —20 H ₂ O	20	8.9608	0.6796	7.586	8.208	8.5	0.27
78b	35	1 H ₄ —10 H ₂ O	46	8.5716	0.6877	8.023	8.724		
61 ¹	40	>1 H ₄ —10 H ₂ O	20	3.5810	0.2393	6.683	7.163	6.04	0.19
64	"	—	24	2.7602	0.1578	5.718	6.063		
76a	"	2 H ₄ —20 H ₂ O	22	9.0940	0.5054	5.556	5.884		
76b ²	"	—	42	8.9409	0.5218	5.837	6.197		
58 ³	50	1.5 H ₄ —15 H ₂ O	21	9.8482	0.4336	4.402	4.606	3.43	0.11
59 ⁴	"	—	22	9.4640	0.3478	3.675	3.815		
68	"	1 H ₄ —10 H ₂ O	22	6.9339	0.2254	3.258	3.367		
70	"	1 H ₄ —10 H ₂ O	5 ¹ / ₂	7.6576	0.2590	3.383	3.501		
62	57	>0.5 H ₄ —10 H ₂ O	22	7.9888	0.1832	2.294	2.347	2.34	0.074
63	"	>0.5 H ₄ —10 H ₂ O	25	8.0057	0.1827	2.282	2.335		
65 ⁵	"	0.5 H ₄ —10 H ₂ O	48	6.8244	0.2200	3.223	3.332	1.38	0.044
66 ⁵	"	—	"	7.7954	0.2174	2.789	2.869		
54 ⁶	65	1 H ₉ —10 H ₂ O	23	4.3816	0.0810	1.819	1.883		
49 ⁷	70	1 H ₉ —10 H ₂ O	20	5.6831	0.0867	1.525	1.549		
50	"	—	20	7.2942	0.0980	1.344	1.362	1.01	0.032
60a	"	0.5 H ₄ —10 H ₂ O	20	7.2628	0.1022	1.407	1.427		
60b	"	—	"	5.6833	0.0759	1.336	1.354	0.43	0.014
69	82	0.5 H ₄ —20 H ₂ O	5	9.0394	0.0872	0.965	0.974		
71	82	" 10 H ₂ O	19	17.6080	0.1811	1.029	1.040	0.43	0.014
75	100.5	—	1 ¹ / ₂	16.7006	0.0658	0.394	0.396		
77	100.5	—	2	15.9306	0.0757	0.475	0.477	0.43	0.014
77a ⁸	100.5	—	6	13.2419	0.0568	0.429	0.431		

¹ Lösung war übersättigt.

² Fortsetzung von 76 a.

³ Filtr. Lösung enthielt suspendierte Teilchen.

⁴ Übersättigt.

⁵ Resultate sind unverständlich.

⁶ Da zuerst H₉ Bodenkörper war, ist Lösung noch etwas übersättigt.

⁷ Da H₉ zuerst Bodenkörper war, so liegt die mangelhafte Übereinstimmung wohl an verschieden langer Umwandlungsdauer.

⁸ Unabhängig von 77.

erwähnten Gründen die Fehlergrenzen ziemlich erheblich, und so können dann die Zahlen der Tabelle VI. bei weitem nicht auf dieselbe Zuverlässigkeit Anspruch machen, wie die der früheren Tabellen. Ich habe es unterlassen, durch Wiederholung der Versuchsreihe eine gröfsere Genauigkeit anzustreben, weil die Lage der Löslichkeitskurve gegenüber den anderen Löslichkeitslinien durch die angeführten Werte hinreichend festgelegt ist, und die absoluten Löslichkeitswerte des Cerosulfattetrahydrats schliesslich doch hier nur ein untergeordnetes Interesse besitzen.

Besprechung der Löslichkeitsbestimmungen. Die Stabilitätsverhältnisse der Cerosulfathydrate.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen des vorigen Abschnittes sind dargestellt in den Figuren 3 und 4, von denen 3 dazu bestimmt ist, einen Vergleich der älteren Bestimmungen mit meinen Werten zu ermöglichen, während die Fig. 4 meine sämtlichen Einzelbestimmungen erkennen läßt und zum Ablesen der Löslichkeitswerte für beliebige Temperaturen dienen kann.¹

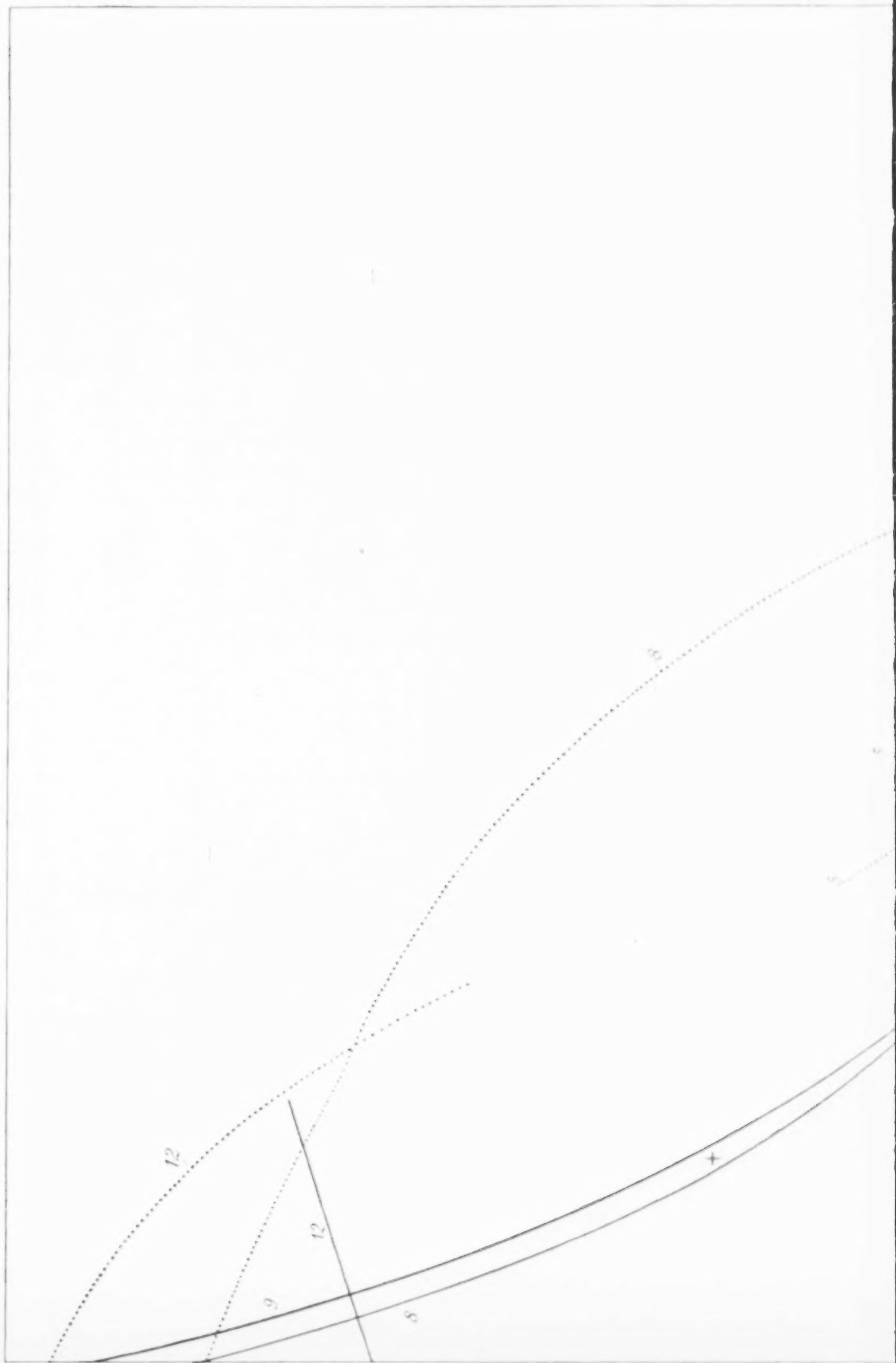
Über die Abweichungen der Zahlen MUTHMANN und RÖLIGS sowie WYROUBOFFS von den meinigen ist bereits bei den einzelnen Löslichkeitslinien das Notwendige gesagt; hier ist demnach nur noch das allgemeine Ergebnis zu besprechen; es besteht in der vollständigen Bestätigung der in der Einleitung wiedergegebenen Theorie. Dafs diese überall zutrifft, wird sich daraus ergeben, dafs die aus den Löslichkeitslinien abgeleiteten Stabilitätsverhältnisse durch die direkten Versuche als richtig erwiesen wurden. Die Löslichkeitskurven ergeben nun das folgende Bild von den Stabilitätsgebieten der einzelnen Hydrate.

Das 12-Hydrat ist von 0° bis 3° stabiler als 8- und 9-Hydrat; oberhalb 3° wird es gegen 8-Hydrat labil, bleibt aber gegen 9-Hydrat bis gegen 5° stabil; von hier an ist es überhaupt labil.² In der Tat konnte ich bei 0° auch bei sehr lang dauernden Versuchen und in Gegenwart von (mikroskopisch festgestellten) Keimen des 8-Hydrats niemals eine Umwandlung in das letztere feststellen; dagegen wandelte sich ein feuchtes Gemisch von viel 9-Hydrat mit wenig 8-Hydrat bei 0° nach drei Tagen spontan fast völlig in 12-Hydrat um. (Im Bodenkörper wurde

¹ Für die wertvolle Unterstützung bei der photographischen Reproduktion der Figuren bin ich Fräulein EVA MEYER zu großem Danke verpflichtet.

² Wahrscheinlich ist 12-Hydrat bis hinunter zum kryohydratischen Punkt stabil; doch ist auch das Auftreten eines noch wasserreicheren Hydrats unter 0° nicht ausgeschlossen. — Die Bestimmung der kryohydratischen Punkte der verschiedenen Hydrate wäre nicht ohne Interesse wegen der stark zunehmenden Löslichkeit von 8- und 9-Hydrat mit abnehmender Temperatur, wodurch wahrscheinlich eine eigenartige Form der Gefrierpunktskurve des Wassers bedingt wird.

³ Absichtlich habe ich die Unterscheidung von „metastabil“ und „labil“ fortgelassen, weil die ausgeführten Versuche vielfach eine Unterscheidung nicht zuliefen.



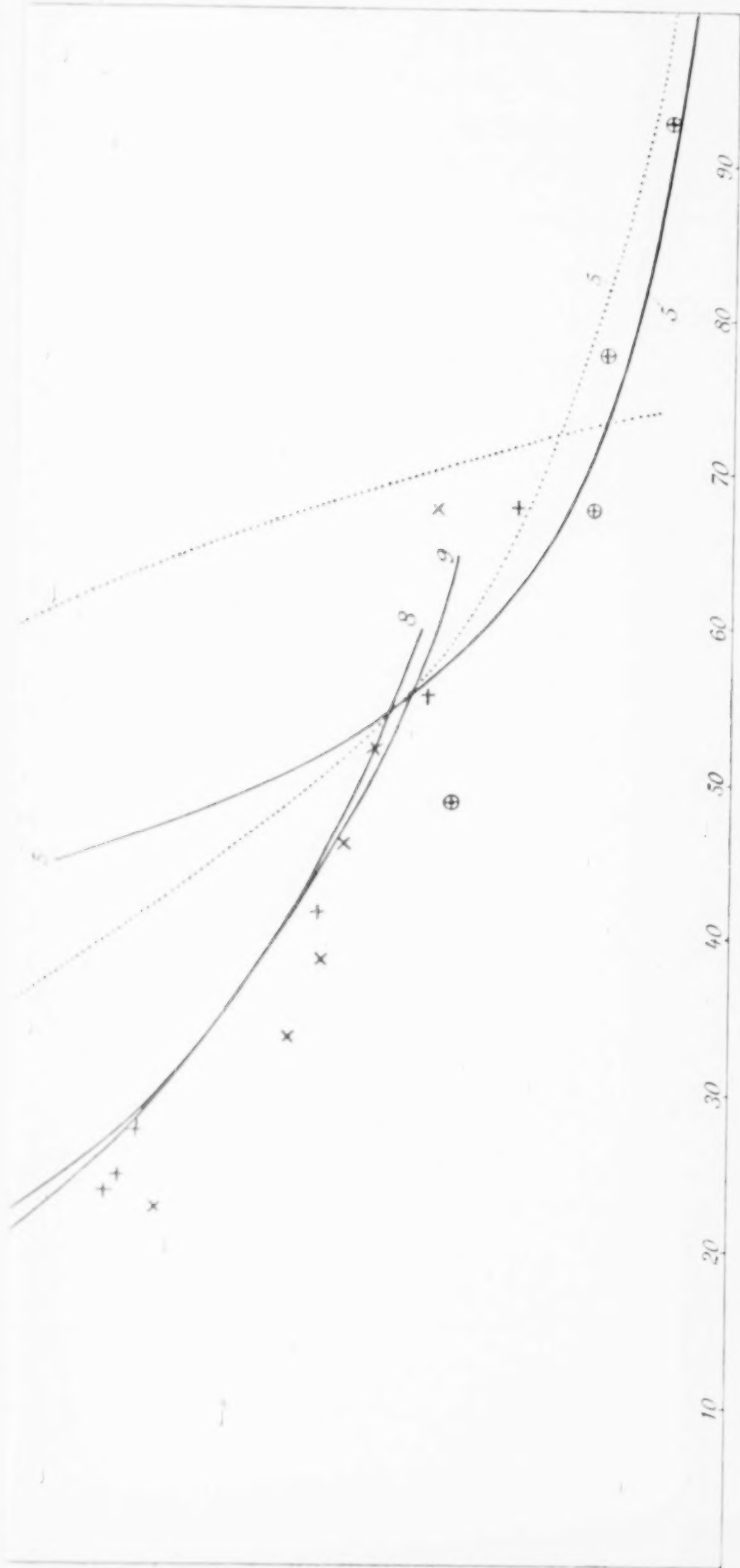
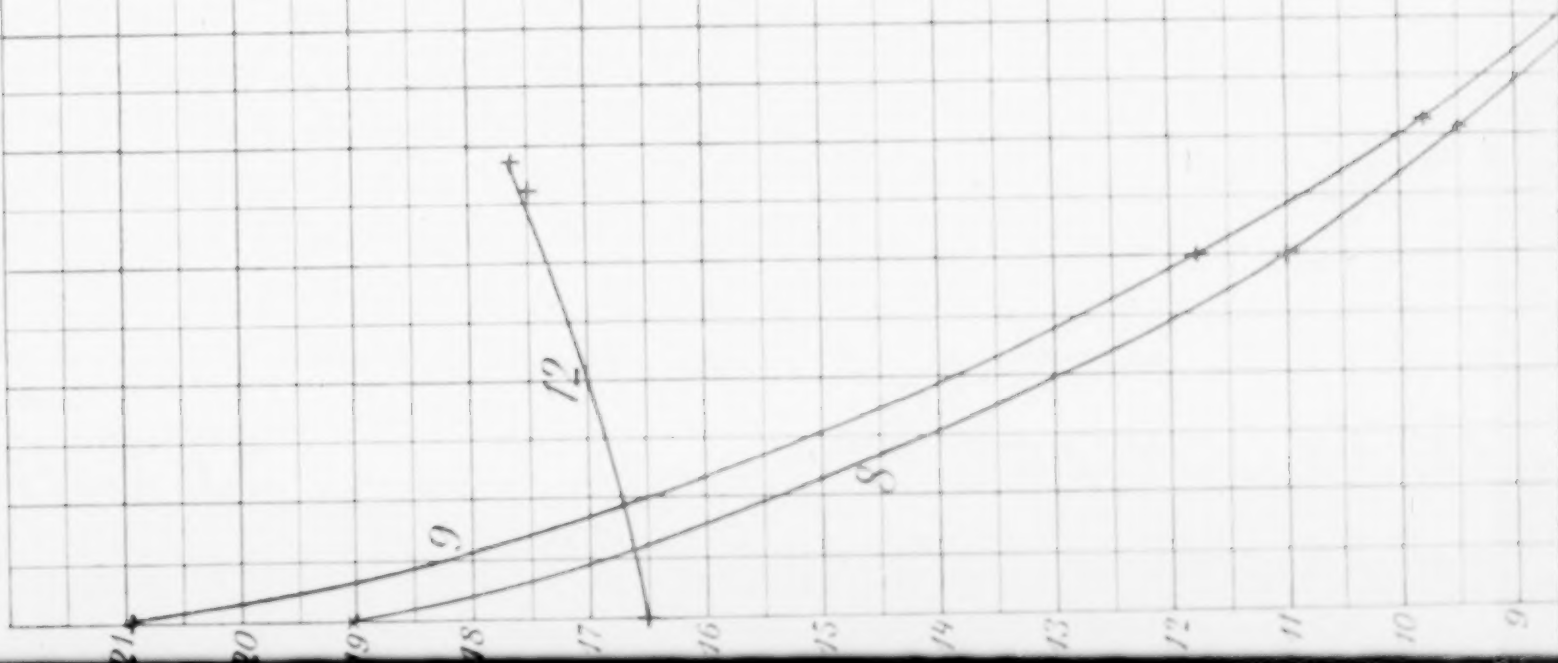


Fig. 3.

Die gestrichelten Kurven entsprechen den MUTHMANN-RÖLLIGSCHEN Bestimmungen, die ausgezogenen den Werten der vorliegenden Arbeit. Die Ziffern bezeichnen das Hydrat, auf das sich die betreffende Löslichkeitslinie bezieht. — WYROUBOFFS Bestimmungen sind durch einzelne Punkte wiedergegeben und zwar beziehen sich ++ auf 8-Hydrat, × × auf 9-Hydrat und ⊕ ⊕ auf 5-Hydrat.

Löslichkeit der Cerosulfathydrate.

Kurve 12 = Dodekahydrat.
" 9 = Enneahydrat.
" 8 = Oktohydrat.
" 5 = Pentahydrat.
" 4 = Tetrahydrat.



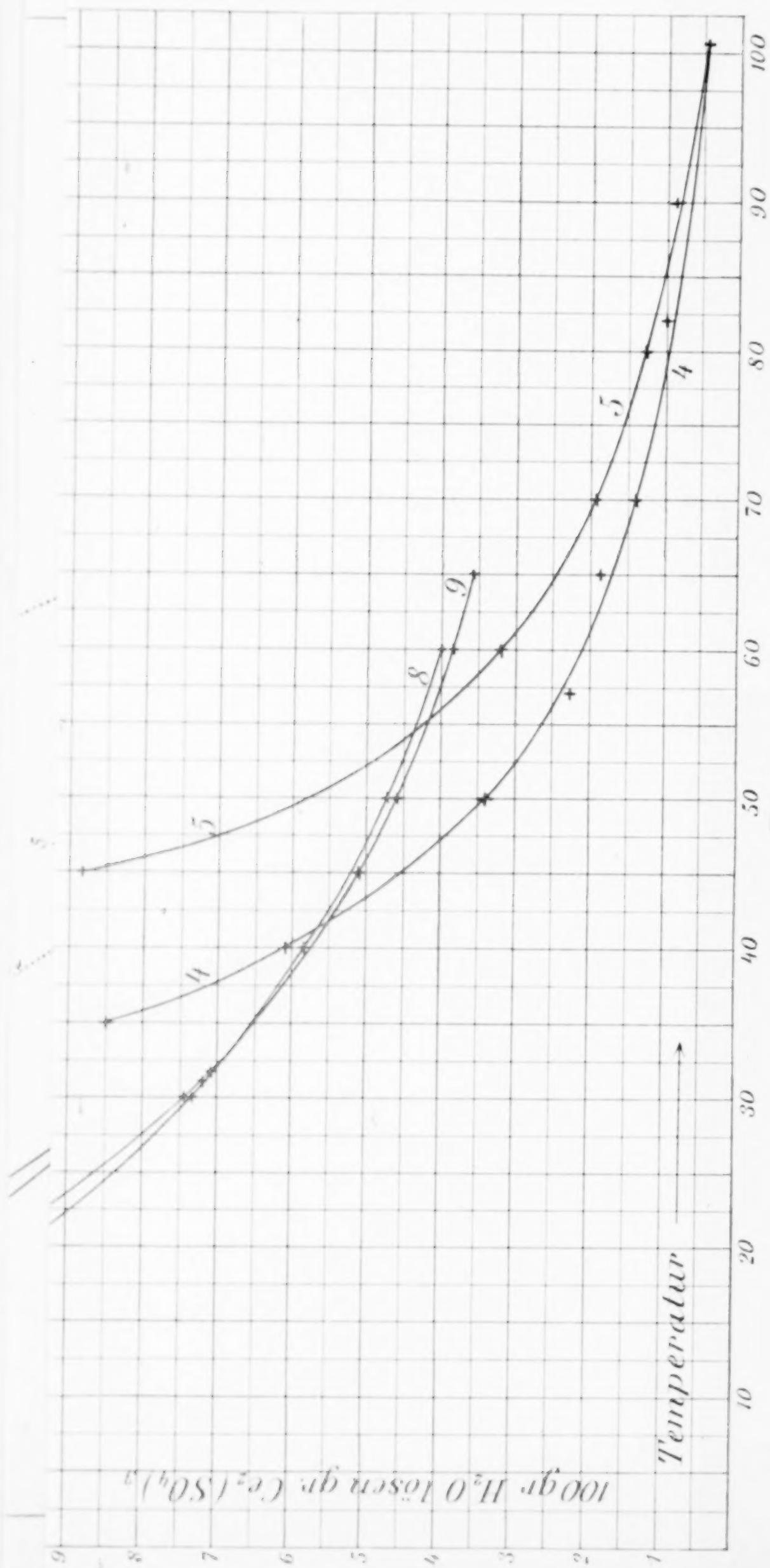


Fig. 4.

gefunden 27.08 % H_2O , berechnet wird 27.55 % für 12-Hydrat) (Versuch 1).¹ Andererseits aber verwandelte sich 12-Hydrat schon bei 16° langsam, schnell dagegen (in 5½ Stunde bei 26°) in 8-Hydrat um. (Versuch 2.) — Auf eine direkte Bestimmung des Umwandlungspunktes von 12-Hydrat in 8- oder 9-Hydrat mußte verzichtet werden, weil sich Temperaturen zwischen 0° und 10° nur sehr schwierig hinreichend lange konstant halten lassen. Der thermometrische Versuch von MUTHMANN und RÖLIG, der den Umwandlungspunkt $H_{12} \rightleftharpoons H_8$ zu 27.5° (in Übereinstimmung mit dem Schnittpunkt ihrer Löslichkeitskurven!) ergab, beweist nur, daß bei der angegebenen Temperatur eine sehr schnelle Umwandlung stattfindet.

Das 8-Hydrat ist von 0° bis 3° gegen das 12-Hydrat labil (Versuch 1), oberhalb dieser Temperatur stabil (Versuch 2). Es bleibt sodann das absolut stabilste Hydrat bis 33°, wo es gegen 9-Hydrat labil wird. Bei etwa 40° wird es auch gegen 4-Hydrat labil. Dies beweist für 70° der Versuch 3, bei dem feuchtes mit H_4 geimpftes 8-Hydrat nach einem Tage in 4-Hydrat verwandelt war. (Im trockenen Bodenkörper wurde 11.31 % Wasser statt 11.25 % gefunden.) Gegen 5-Hydrat wird 8-Hydrat bei 55.1° labil. Dieser Umwandlungspunkt ist dilatometrisch zu etwa 55.6° ermittelt worden. Bei gehörigem Impfen treten im Dilatometer keine auffälligen Verzögerungserscheinungen ein. Die von MUTHMANN und RÖLIG angegebene Umwandlungstemperatur $H_8 \rightleftharpoons H_5$ von 72° ist sicher viel zu hoch.

Von besonderem Interesse sind die Stabilitätsverhältnisse des Enneahydrats, welches ja nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden kann. Gegen 12-Hydrat ist es bis 5° labil, sodann stabil. Von 0° bis etwa 27° verläuft die Löslichkeitslinie des 9-Hydrats oberhalb der des 8-Hydrats, bis etwa 35° laufen dann beide Linien sehr eng aneinander her und bei höheren Temperaturen zeigt das 9-Hydrat eine entschieden geringere Löslichkeit als das 8-Hydrat. Es muß demnach bei etwa 31–33° ein Schnittpunkt beider Löslichkeitslinien auftreten, unterhalb dessen 9-Hydrat gegen 8-Hydrat labil ist, während sich nach höheren Temperaturen dies Verhältnis umkehrt. Die Stabilität von H_8 gegen H_9 bei 0° wird dadurch bewiesen, daß ein Gemisch von 97.5 % H_9

¹ Da im folgenden die Stabilitätsversuche mehrfach zitiert werden müssen, so habe ich sie mit fortlaufenden Nummern versehen, die die Orientierung erleichtern.

mit 2.5 % H_8 nach drei Tagen (lufttrocken) einen Wassergehalt von 21.85 % zeigte, was etwa 84 % H_9 und 16 % H_8 entsprechen würde, so daß eine erhebliche Umwandlung von H_9 in H_8 stattgefunden haben muß. (Versuch 4.) Das 9-Hydrat hat also sein Stabilitätsgebiet bei höherer Temperatur als das 8-Hydrat. So viel mir bekannt ist, war ein derartiges Verhalten zweier Hydrate gegeneinander bisher nicht aufgefunden worden; denn es ist eine allgemeine Regel, daß mit zunehmender Temperatur Wasserabspaltung aus Hydraten stattfindet, d. h. daß das Stabilitätsgebiet der wasserärmeren Hydrate stets bei höheren Temperaturen liegt als das der wasserreicheren. Theoretisch ist gegen die geschilderten Stabilitätsverhältnisse von 8- und 9-Hydrat nichts einzuwenden; sie würden nur bedingen, daß die Umwandlung von 8- in 9-Hydrat, d. h. Wasseraufnahme unter Absorption von Wärme verläuft.^{1. 2}

Durch die nahe benachbarte Lage der Löslichkeitslinien bei mittleren Temperaturen finden nun auch die Erscheinungen bei der Darstellung des 9-Hydrats ihre Aufklärung. WYROUBOFF sagt

¹ Die Wärmetönung bei der Umwandlung eines Hydrats in ein anderes besteht aus zwei Summanden: nämlich aus der durch die Wasserabspaltung absorbierten Wärmemenge und aus der Wärmetönung, die durch die Änderung der Kristallform bedingt ist. Die „reine“ Wasserabspaltung ist wohl immer von Wärmeabsorption begleitet, während bei der „Änderung der Kristallform“ Wärme ein- und austreten kann. Wenn bisher bei Wasserabspaltung aus Hydraten stets Absorption von Wärme beobachtet wurde, so bedeutet das nur, daß die durch „Änderung der Kristallform“ bedingte Wärmetönung sehr gering ist und durch den ersten Summanden stets verdeckt wird. Hier scheint ein Fall vorzuliegen, wo der zweite Summand größer ist als der erste.

² In der Sitzung der chem. Ges. vom 11./VII. machte Herr Professor VAN'T HOFF mich darauf aufmerksam, daß unter den angenommenen Stabilitätsverhältnissen, das 9-Hydrat in Berührung mit 8-Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine Schmelzerscheinung (Feuchtwerden) zeigen müsse.

Die betreffenden Versuche sind angestellt worden, haben aber nach ca. 8 Wochen noch zu keinem Ergebnis geführt. Dies ist nicht auffällig, denn erstens verläuft die Umwandlung zwischen beiden Hydraten — besonders in Abwesenheit von Wasser — nur sehr langsam und zweitens ist es möglich, daß sich das etwa abgespaltene Wasser wegen seiner geringen Menge überhaupt der direkten Beobachtung entzieht. Bei den beiden Hydraten beträgt der Unterschied im Wassergehalt ca. 2 %; es werden also aus 3 g Hydrat — soviel ist zu den Versuchen verwendet worden — nur 0.06 g Wasser abgespalten, die wohl kaum hinreichen dürften, das Salz feucht erscheinen zu lassen. Mit Sicherheit wird sich also die „Schmelzung“ erst aus der Analyse erkennen lassen.

von diesem: „il ne se dépose jamais qu'en petite quantité et est toujours accompagné d'une grande quantité de l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ sans que les cristaux une fois formés se détruisent mutuellement.“ Diese Beobachtung trifft durchaus zu, wenn man Lösungen benutzt, die bei der Kristallisationstemperatur stark übersättigt sind. Wegen der sehr geringen Löslichkeitsdifferenz der Hydrate ist dann nämlich die Lösung an beiden fast in gleichem Grade übersättigt und keines von ihnen wird wesentlich bevorzugt sein, so daß sie beide nebeneinander sich bilden.

Wenn man aber von ungesättigten, mit 9-Hydrat geimpften Lösungen ausgeht, so wird — bei Vermeidung von Übersättigung während des Eindampfens — kein Grund zur Bildung von 8-Hydrat vorhanden sein, das eingeimpfte 9-Hydrat wächst fort und man erhält schließlich reines 9-Hydrat, wie die Versuche S. 384 zeigen. Wesentlich für die Gewinnung reinen 9-Hydrats ist es also, daß man durch Vermeidung von Übersättigung die Gelegenheit zur spontanen Bildung von 8-Hydratkeimen ausschließt. Weshalb dies bisweilen nicht gelingen will trotz scheinbar identischer Versuchsbedingungen, ist eine Frage, für die ich vergeblich nach einer Antwort gesucht habe. — Die sehr geringe Energiedifferenz zwischen beiden Hydraten, charakterisiert durch die fast identischen Löslichkeiten zwischen 25° und 65° , erklärt denn auch die Tatsache, daß selbst im Stabilitätsgebiet von 9-Hydrat das 8-Hydrat in Gemischen scheinbar unverändert bleibt; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist wegen der kleinen Energiedifferenz so außerordentlich gering, daß sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beobachtet werden kann. Vergeblich habe ich mich bemüht, bei 60° direkt 8-Hydrat in 9-Hydrat überzuführen, nach 42 Stunden war eine erhebliche Wasserabspaltung¹ eingetreten, die auf Bildung von 4- oder 5-Hydrat schließen liefs.

Wenn bisher einfach von „Stabilität“ des 9-Hydrats oberhalb $31\text{--}33^\circ$ gesprochen wurde, so ist dieser Ausdruck natürlich nur so zu verstehen, daß das 9-Hydrat hier gegen 8-Hydrat stabil ist; denn gegenüber den niederen Hydraten wird es bereits bei wenig höheren Temperaturen labil. Es schneidet nämlich die Löslichkeitskurve des 9-Hydrats die des 4-Hydrats bei 41° , die des 5-Hydrats bei 56° ; oberhalb dieser Temperaturen ist es

¹ Der Bodenkörper enthielt 18.12% H_2O .

dann gegen die betreffenden Hydrate labil. Für das 4-Hydrat ergibt sich dies ohne weiteres aus der Tatsache, daß bereits bei 65° nach etwa drei Stunden spontane Bildung von 4-Hydrat eintritt, was ja zur Auffindung des letzteren führte. — Jedenfalls ist das Gebiet der „absoluten Stabilität“¹ des 9-Hydrats im System ziemlich klein, es reicht etwa von 33° bis 41°.

Das Pentahydrat ist oberhalb 55.1° gegen das 8-Hydrat, oberhalb 56° auch gegen das 9-Hydrat stabil, wie schon aus der Bereitungsweise des 5-Hydrats zu schliessen ist. Schon bei 70° geht 8-Hydrat vollständig in 5½ Stunden spontan in 5-Hydrat über. Umgekehrt konnte bei 45° nach 20 Stunden beim 5-Hydrat spontane Umwandlung in 8-Hydrat konstatiert werden, wodurch die aus den Löslichkeitslinien gefolgerten Stabilitätsverhältnisse ihre Bestätigung finden.

Sehr eigenartig ist das Verhältnis des 5-Hydrats zum 4-Hydrat. Man hielt früher das erstere für das bei höheren Temperaturen absolut stabile Hydrat, während nach Lage der Löslichkeitslinien das 5-Hydrat in seinem ganzen Existenzbereich gegen das 4-Hydrat labil ist und bei keiner Temperatur absolute Stabilität besitzt. Bestätigt wurde dies durch den direkten Versuch bei 70°, bei dem feuchtes, mit H₄ geimpftes 5-Hydrat nach drei Tagen fast völlig in H₄ umgewandelt war (Versuch 5; im trockenen Bodenkörper waren 11.67% Wasser, während im 4-Hydrat 11.25%, im 5-Hydrat 13.67% enthalten sind.)

Das Tetrahydrat ist demnach oberhalb 40° etwa das absolut stabile Hydrat (Versuch 3 und 5, sowie Bildung aus 9-Hydrat bei 65°) bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Nicht ohne Interesse ist es, daß bei höheren Temperaturen (65—70°) das 9-Hydrat sich spontan in 4-Hydrat verwandelt, während 8-Hydrat immer in 5-Hydrat übergeht und eine freiwillige Umwandlung von 5-Hydrat in 4-Hydrat überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Man wird dadurch zu der Vermutung geführt, daß für die Umwandlung der einzelnen Hydrate ineinander nicht nur die relativen Stabilitäten maßgebend sind, sondern daß noch gewisse spezifische Einflüsse (vielleicht Ähnlichkeiten der

¹ Als „absolut stabil“ möchte ich das bei bestimmter Temperatur von allen möglichen Hydraten stabilste bezeichnen.

Kristallstruktur) mitwirken, die zutage treten, wenn durch Vermeidung von Keimen der Zwang zum Übergang in die stabilste Form wegfällt. Zum OSTWALDSchen Satze vom Auftreten der jeweilig labilsten Form stehen diese Beobachtungen in einem gewissen Widerspruch.

Es kann auffällig erscheinen, daß das oberhalb 40° „absolut stabile“ 4-Hydrat bisher nie aus wässerigen Lösungen erhalten worden ist, während stets an seiner Stelle das „labile“ 5-Hydrat auftrat. Der Grund hierfür liegt in der Gesetzmäßigkeit, die in dem soeben zitierten Satze OSTWALDS ausgesprochen wird. Durch Erwärmen kalter, mäßig konzentrierter Cerosulfatlösungen kam man stets zu Lösungen, die auch an 5-Hydrat übersättigt waren und so mußte sich dieses dann als labile Form zuerst ausscheiden; eine Umwandlung in 4-Hydrat aber geht freiwillig, wie erwähnt, jedenfalls nur sehr langsam vor sich, und um so langsamer, je höher die Temperatur ist, da ja die Löslichkeitslinien sich immer mehr nähern.

Die bei der Untersuchung der Hydrate des Cerosulfats mehrfach beobachteten Verzögerungserscheinungen bei der Umwandlung von Hydraten geben mir Veranlassung, mit einigen Worten auf den Zusammenhang von Verzögerungserscheinungen und Valenz einzugehen, auf den VAN'T HOFF¹ zuerst aufmerksam gemacht hat. Hiernach traten Verzögerungserscheinungen bei Umwandlungen (Hydratisierung, Doppelsalzbildung) am seltensten auf bei Salzen aus einwertigen Metallen und Säuren, sie mehren sich, wenn ein Bestandteil zweiwertig ist, und werden sehr hartnäckig, wenn zwei zweiwertige Radikale sich vereinigen oder wenn gar drei- oder vierwertige Metalle mit zweibasischen Säuren zusammentreten. Ein frappantes Beispiel ist der Gips mit seinen sehr langsam verlaufenden Umwandlungen. Von diesem Gesichtspunkte aus müßten nun beim Cerosulfat ganz besonders bedeutende Verzögerungen auftreten. Dies ist in der Tat der Fall bei den Umwandlungen von 8- in 9-Hydrat und von 5- in 4-Hydrat. Andererseits aber gehen die Umwandlungen zwischen 12- und 8-Hydrat, 8- und 5-Hydrat und 9- und 4-Hydrat recht glatt vonstatten, so daß also bei dem Auftreten von Verzögerungserscheinungen außer der Wertigkeit sicher noch ein anderer Faktor in Frage kommt. Dieser Faktor ist die Energiedifferenz

¹ *Archives néerland. sc. exact. et nat.* [2] 6, 471.

zwischen den sich umwandelnden Formen. Ist diese groß, d. h. wird eine erhebliche Anzahl von Molekeln Wasser abgespalten oder schneiden sich die Löslichkeitskurven in großem Winkel, so ist auch die treibende Kraft der Umwandlung erheblich und Verzögerungen bleiben aus ($H_{12} \rightleftharpoons H_8$, $H_8 \rightleftharpoons H_5$, $H_9 \rightleftharpoons H_4$); ist aber die abgespaltene Wassermenge klein und der Winkel der Löslichkeitslinien ebenfalls, so geht die Umwandlung wegen der geringen Energiedifferenzen nur langsam vor sich ($H_9 \rightleftharpoons H_8$, $H_5 \rightleftharpoons H_4$). Ein anderes Beispiel hierfür bieten die Hydrate des Thoriumsulfats, bei dem zwischen 9- und 8-Hydrat mit sehr naheliegenden Löslichkeiten eine Umwandlung nicht festzustellen ist, während der Übergang von 9-Hydrat in 4-Hydrat sich glatt vollzieht. Auch der Gips mit seinen überall auftretenden Verzögerungserscheinungen kann zur Bestätigung dieser Auffassung dienen, denn bei ihm sind die abzuspaltenen Wassermengen immer nur gering. —

Im Anschluß an die Untersuchung der Cerosulfathydrate haben MUTHMANN und RÖLIG¹ auch die Löslichkeiten der Sulfate von Lanthan, Neodym, Praseodym und des Didymgemisches bestimmt. Die Löslichkeitslinien zeigen hier keinerlei Anomalien, wenngleich es auffallend erscheinen mag, daß nur beim Praseodym ein Pentahydrat neben dem Oktohydrat beobachtet wurde, während beim Lanthan und Neodym überhaupt nur ein Hydrat ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) existieren soll. — Es hat mir an Material gefehlt, um die notwendigen Versuche zur Auffindung der den Cerosulfathydraten analogen Hydrate der anderen Ceriterden auszuführen. Vielleicht tragen die mitgeteilten Versuche dazu bei, eine nochmalige Prüfung der „Hydratfrage“ anzuregen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 1718—1731.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1904.

Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen.

Von

F. HABER und ST. TOLLOCZKO.

Mit 5 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind unternommen worden, um das Gebiet der Umsetzungen zwischen festen Stoffen in einer einfachen Art zugänglich zu machen. Wir kennen eine Anzahl von chemischen Veränderungen, bei denen alle Reaktions-
teilnehmer fest sind. Aber wir sind sehr beschränkt in der Wahl unserer Mittel, wenn wir feste Stoffe mit festen Stoffen ohne Zuhilfenahme von flüssigen Lösungen oder Schmelzen zu festen Stoffen umsetzen wollen. Die Ursache liegt darin, daß für die Reaktion die innigste Berührung der Stoffe eine Vorbedingung ist. Diese innige Berührung aber erreichen wir durch Pulvern und Zusammenreiben sehr selten in befriedigendem Mafse. Manchmal können wir durch ein Zusammenpressen zum Ziele kommen,¹ welches vielen festen Stoffen eine kleine Plastizität verleiht. Der Regel nach sind wir auf das Studium solcher festen Verwandlungen beschränkt, bei welchen wir die innige Berührung nicht erst experimentell zu schaffen genötigt sind. Hierher zählen jene zahlreichen Fälle, bei denen eine flüssige Masse durch Abkühlen zu einem festen aber unbeständigen Gebilde wird, welches je nach Umständen langsamer oder schneller in eine feste, stabile Form sich verwandelt. Es bedarf nur der Erinnerung an das graue und weisse Zinn und den oktaedrischen

¹ Vergl. SPRING, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 37 (1899), 790, ferner SPRING, *Z. f. physic. Chem.* 15 (1894), 65 und auch HALLOCK, *Z. f. physic. Chem.* 2 (1888), 378.

und prismatischen Schwefel, um diesen Fall zu verdeutlichen. Diese Reaktionen fester Gebilde lassen sich nun bei Temperaturen, die über 100° und zum Teil sehr viel höher liegen, durch die Zuhilfenahme des elektrischen Stromes sehr viel mannigfaltiger gestalten. Es läßt sich voraussehen, daß an der Grenzstelle eines festen Elektrolyten gegen einen festen metallischen Leiter beim Stromdurchgang allerhand Oxydations- und Reduktionsprozesse verwirklicht werden können, deren Verlauf sowohl ein präparativ-chemisches als theoretisches Interesse bietet. Vom präparativen Standpunkte ist es ein Vorteil, daß die Umsetzungsprodukte in einer festen Masse entstehen und demzufolge nicht so leicht durch Diffusion fortgeführt und durch Gase (Heizgase, Luft) chemisch verändert werden, als wenn man in geschmolzenem Zustand arbeitet. Das theoretische Interesse knüpft sich dabei in erster Linie an die Messung der erforderlichen elektrischen Kräfte. Nach einer vielfach bewährten Regel weicht die freie Energie bei Umsetzungen fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen nicht nennenswert von der Wärmetönung ab. Wir können deshalb aus den Gegenkräften der Polarisation bei der Elektrolyse fester Elektrolyte auf die Wärmetönung von Umsetzungen schließen und umgekehrt. Diese Regel hat ihre Begründung einmal darin, daß bei „festen“ Reaktionen die Konzentrationseinflüsse, die in Lösungen einen großen Einfluß auf die freie Energie üben, meistens außer Betracht fallen, andererseits in dem Umstande, daß nach dem Gesetz von Kopp die spezifischen Wärmen der beim Umsatz entstehenden und verschwindenden Stoffe nicht verschieden sind, wenn alle Reaktionsteilnehmer fest sind.

WÜLLNER führt in seinem Lehrbuch der Physik¹ eine Reihe von Arbeiten über Elektrolyse fester Stoffe an, die sehr alten Datums sind. Es handelt sich dabei um HUMPHRY DAVYS Versuch, die Alkalimetalle durch Elektrolyse von Kali und Natron darzustellen, und um Angaben von SEEBECK, BERZELIUS und anderen, die im Anschluß an DAVY in analoger Art auch die Erdalkalien elektrolitisch und zwar mittels Quecksilberkathode, also als Amalgame gewannen. Aber diese Fälle haben im Grunde nichts mit unserem Thema zu tun, denn die Elektrolyte waren, wie aus der Lektüre jener Arbeiten über die Alkalien hervorgeht und wie wir beim Natron noch besonders festgestellt haben, zwar fest aber mit Wasser oder schmelzflüssigen Anteilen durchsetzt, so daß sie sich wie

¹ 5. Aufl., Bd. III., § 116, S. 817 (1897).

Lösungen oder Schmelzen verhielten. Eine feuchte Gipsplatte, ein dicker Brei eines löslichen Salzes, das mit wenig Wasser angerieben ist und ähnliches, kann man füglich auch einen festen Elektrolyten nennen, die Bezeichnung ist aber dann in einem wesentlich anderen und rein äußerlichen Sinne gebraucht.

Untersuchungen über die Elektrolyse fester Stoffe im eigentlichen Sinne liegen bisher nur insofern vor, als man den Nachweis der elektrolytischen Leitung im Gegensatz zur metallischen bei ihnen zu erbringen und das Maß des Leitvermögens zu bestimmen sich erfolgreich bemüht hat. Den Ausgangspunkt bilden einige Versuche FARADAYS über das Leitvermögen des Schwefelsilbers, die HITTORF¹ zu einer höchst interessanten elektrolytischen Studie über die festen Sulfide, besonders das Halbschwefelkupfer und Schwefelsilber, Anlaß gaben. In dieser noch heute völlig modern anmutenden Arbeit, weist HITTORF nach, daß das Schwefelkupfer Cu_2S in festem Zustande bei etwas erhöhter Temperatur ein Elektrolyt ist, der zwischen Metallelektroden eine Polarisation zeigt und chemische Verwandlung an den Elektroden erfährt, indem Kupfer am einen, CuS am anderen Pol entsteht. Die Stromausbeute freilich war minimal, was von HITTORF durch eine an das Auftreten von CuS geknüpfte metallische Leitfähigkeit erklärt wird. Auch bei der Elektrolyse von festem Schwefelsilber treten nach HITTORF sehr merkwürdige Störungen ein, die bewirken, daß Metall nicht in nennenswerter Menge erhalten wird.² Die Gegenkraft der Polarisation zeigt sich höchst schwankend und entzieht sich genauer Bestimmung. Aber die Hauptsache, nämlich der Tatbestand elektrolytischer Leitung wird erwiesen. Bezüglich der weiteren ausgedehnten Leitfähigkeitsliteratur fester Stoffe verweisen wir auf die Zusammenstellung bei WIEDEMANN.³ Es geht aus den zahlreichen Arbeiten hervor, daß viele feste Salze in erwärmten Zustände, aber erheblich unter ihrem Schmelzpunkte eine bedeutende Leitfähigkeit annehmen. Dieses gilt sowohl für erstarrte Schmelzen als für gepresste Pulver. Eine besondere Gruppe solcher Stoffe ist neuerdings

¹ HITTORF, *Pogg. Ann.* 84 (1851), 1.

² Neuerdings (*Drudes Ann.* 9 (1902), 164) bringt E. BOSE Beobachtungen, um die NERNSTSche Ansicht zu stützen, nach welcher nicht metallische Leitung sondern starke Konvektion die Abnahme der Stromausbeute in analogen Fällen verschuldet.

³ WIEDEMANN, *Die Lehre von der Elektrizität*, II. Aufl., Braunschweig 1903, Bd. I., 545 ff. und Bd. II., 491 ff.

sehr in den Vordergrund dadurch getreten, daß sie als Leuchtkörper in der NERNSTschen Lampe benutzt werden, und eine Untersuchung von REYNOLDS¹ hat interessante weitere Beiträge über das Leitvermögen der festen Oxyde gebracht. Diese Arbeit lehrt uns z. B. in dem geschmolzenen und erstarrten Gemenge von 9 Teilen Kobaltoxyd und 1 Teil Yttriumoxyd einen festen Elektrolyten kennen, der bei Zimmertemperatur bereits die spezifische Leitfähigkeit von 1 rec. Ohm besitzt, also die bestleitenden wässerigen Lösungen noch ein wenig im Leitvermögen übertrifft.

Eine eigentliche Elektrolyse fester Leiter mit guter Stromausbeute scheint nur WARBURG² beim Glase ausgeführt zu haben, indem er bei 300° festes Glas als Elektrolyten zwischen eine Anode von Natriumamalgam und eine Kathode aus Quecksilber brachte. Dabei blieb das Glas makroskopisch wie mikroskopisch total unverändert, während ein dem FARADAYSchen Gesetz mit großer Annäherung entsprechendes Natriumquantum hindurch wanderte. Es scheint also nur das Natrium im Glase beweglich zu sein, eine Anschauung, der LEHMANN³ für das im Jodsilber gebundene Silber auf Grund von mikroskopischen Beobachtungen beitrifft, die er am Jodsilber zwischen Silberelektroden gesammelt hat.

Bei der WARBURGschen Untersuchung liegt, wie man sieht, der Fall ganz eigenartig, insofern die chemische Veränderung des Elektrolyten vermieden wird. Bei anderer Arbeitsweise erwiesen sich Schichten von Kieselsäure an der Anode dem Fortgang der Elektrolyse hinderlich.

Schließlich ist eines Versuches von GARRARD⁴ zu gedenken, der die Zersetzungsspannung festen Jodsilbers gelegentlich analoger Messungen an mehreren geschmolzenen und gelösten Stoffen nach der bekannten Methode der Knicke in der Strom-Spannungskurve geprüft hat. Der Versuch gehört nur teilweise hierher, da das Jod an der Graphitanode sich der hohen Temperatur entsprechend nicht in fester Form abscheiden konnte.

Zusammenfassend dürfen wir feststellen, daß das Leitvermögen

¹ HENRY B. REYNOLDS Dissertation, Göttingen 1902.

² WARBURG, *Wied. Ann.* **21** (1884), 644 und analoges bezüglich des Bergkristalls: WARBURG und TEGETMEIER, *Göttinger Nachrichten* 1888, 210.

³ LEHMANN, *Wied. Ann.* **24** (1885) 1 und **38** (1889) 396, ferner „Flüssige Kristalle“ Leipzig 1904, S. 173 und 260.

⁴ GARRARD, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 272; vergl. dazu die schönen Darlegungen von LORENZ, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **7** (1901), 757 ff.

fester Salze unterhalb ihres Schmelzpunktes und die elektrolytische Natur desselben für viele Fälle sicher gestellt sind. Dagegen ist die Benutzung dieses Leitvermögens zur Hervorbringung elektrochemischer Reaktionen und die Ermittlung des quantitativen Zusammenhanges zwischen den Elektrodenvorgängen und den Gegenkräften der Polarisation bisher nicht erfolgt.

II. Elektrolyse festen Ätznatrons.

Wir haben zunächst, an die alten Arbeiten von DAVY anknüpfend, uns durch eine Reihe von Versuchen darüber Klarheit zu verschaffen gesucht, ob und wie die Elektrolyse des Ätznatrons unter seinem Erstarrungspunkt verläuft. Zu dem Ende brachten wir in ein Bad von Kalinatronsalpeter (welcher bei 230° schmilzt) eine Eisenschale, die als Kathode diente und mit reinem Ätznatron (Handelspräparat) zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war. Das Ätznatron war zuvor geschmolzen worden. In die Schmelze hatten wir ein flach (der Schmelzoberfläche parallel und unmittelbar unter ihr) gelegtes Eisendrahtnetz (ca. 15 qcm einseitige Fläche) als Anode gebracht, dessen Mitte durch einen eisernen Stil mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden war. Strommesser, Spannungsmesser und ein Kupfercoulombmeter waren im Stromkreise. Anode und Kathode standen ca. 1.5 cm von einander ab. Erhitzten wir die Schmelze, von tiefen Temperaturen beginnend und äußerst langsam mit der Temperatur steigend (Thermometer im umgebenden Salpeterbade), so war bei 240° C. unter einer Spannung von ca. 11 Volt die Stromstärke an dem in zehntel Ampère geteilten Strommesser noch nicht ablesbar. Gingen wir umgekehrt von eben erstarrter Schmelze aus, die wir auf niedere Temperaturen abkühlten, so konnten wir bei der genannten Spannung und Temperatur die Elektrolyse mit einem Strom von 0.15 Amp. beginnen. Die erstarrte Schmelze enthält offenbar noch unfeste Anteile, welche gut leitende Stromkanäle abgeben. Diese Kanäle verschwinden bei Abkühlung auf Zimmertemperatur und kommen erklärlicherweise nicht mehr zum Vorschein, wenn man die einmal vollständig erstarrte Schmelze wieder erhitzt, ohne ihren Schmelzpunkt zu erreichen. Die beschriebene Erstarrungsverzögerung trägt die Schuld daran, daß man in der frisch erstarrten Ätznatronschmelze scheinbar einen guten festen Leiter vor sich hat. Unter der Wirkung der Stromwärme erhält sich dieser Zustand dauernd. In dem als Beispiel angeführtem Fall stieg der ursprüng-

lich 0.15 Amp. betragende Strom bei konstanter Spannung zunächst binnen drei Minuten auf 0.5 Amp. und nach einiger Zeit konnte bei einer äußeren Badtemperatur von 200° mit einer Spannung von rund 5 Volt 1 Amp. durch die dem Auge fest erscheinende Masse geleitet werden. Diese Stromstärke liefs sich bei ungeänderten Verhältnissen mehrere Stunden aufrecht erhalten. Dabei erweist sich die Schmelze auch beim Auftasten mit einer Nadel im allgemeinen als völlig fest, aber man findet hier und da zwischen den Maschen der Anode kleine teigige Fleckchen, welche die durch die Masse hindurchgehenden Stromkanäle verraten. Wir haben in zwei Fällen die Stromausbeute zu 39 % und 46 % Natriummetall dadurch bestimmt, dafs wir nach beendeter Elektrolyse die Anode heraus schnitten, die Schmelze aus der Eisenschale herausbrachen und diese Schale, an der stellenweise Klumpen metallischen Natriums safsen, sammt den Schmelzpartien, welche an dieser Kathode gesessen hatten, mit Wasser versetzten. Das entweichende Wasserstoffgas wurde volumetrisch bestimmt.

Für unser Thema verlor der Fall mit diesen Versuchen seinen Wert.

Technisch hat das Mitgeteilte wohl darum ein Interesse, weil es lehrt, dafs man Ätznatron nicht nur dicht bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkte (CASTNERS Patent), sondern auch bei Temperaturen unter demselben unter Gewinnung von Natrium gut elektrolysieren kann. Die Temperatur ist dabei natürlich als die Mitteltemperatur der vom Strom durchsetzten Masse zu verstehen, von welcher die Temperatur der Partikeln in den Stromfäden jedenfalls abweicht.

III. Reduktion gebundener Kohlensäure zu Kohlenstoff.

Danach wählten wir als Elektrolyten Chlorbaryum wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, Schwerflüchtigkeit und weil es leicht rein, insbesondere wasserfrei zu erhalten ist. Wir fanden mittels thermoelektrischer Messung, dafs das reine Salz bei 965° teilweise und bei 1000° völlig geschmolzen war. Bei $550\text{--}600^{\circ}$ leitete es für unsere Versuchszwecke vollauf genügend.

Schmilzt man das Salz in einem Nickeltiegel, den man mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbindet und läfst man bei $550\text{--}600^{\circ}$ durch die starre Masse Strom zu einer Kathode fliefsen, die man zuvor während des flüssigen Zustandes in die Schmelze

gesenkt hat, so entsteht an der Wand des Nickeltiegels in schönen gelben Kriställchen das wasserfreie Nickelchlorür. Schlägt man die Masse nach dem Erkalten heraus, so sitzen diese blätterigen gelben Kriställchen teils zwischen Nickelwand und Chlorbaryum, teils sind sie ein wenig in das Chlorbaryum hineingewachsen.

Von kathodischen Veränderungen haben wir zunächst einen Depolarisationsvorgang von allgemeinem Interesse ins Auge gefasst, nämlich die Möglichkeit, Karbonat zu Kohle und Oxyd zu reduzieren. Wir setzten deshalb der Masse Baryumkarbonat beim Schmelzen zu. Da die Masse dabei klar blieb, so findet offenbar schmelzflüssige Mischung statt, und es ist zweifelhaft, ob die erstarrte Masse ein Gemenge oder eine feste Lösung beider Salze dargestellt. Für die Bestimmung der freien Energie der Kohlensäurereduktion aus der Polarisation mit Hilfe der THOMSONSchen Regel entsteht damit eine theoretische Unsicherheit, da möglicherweise Konzentrationseinflüsse eingeführt werden. Wir haben dieselbe um des präparativen Resultates willen vorerst bei Seite gelassen und uns später überzeugt, daß weitgehende Änderung des Baryumkarbonatzusatzes die Resultate nicht merklich beeinflusst, woraus zu schließen ist, daß solche Konzentrationseinflüsse, wenn vorhanden, doch jedenfalls untergeordnet sind. Unseres Wissens ist die von uns angestrebte Reduktion bisher nicht geglückt. Wässrige Bikarbonatlösungen liefern elektrolytisch reduziert nur Formiat.¹ Die angebliche reversible Kohlenionisation im JACQESSchen Kohlenelement beruht, wie HABER und BRUNER² gleichzeitig zeigen konnten, auf Mißverständnis. Nur eine Andeutung aus alter Zeit liegt unseres Wissens vor, indem BURKHARDT³ einmal beiläufig erwähnt, daß er bei der Elektrolyse geschmolzener Soda kathodisch auch etwas Kohle erhalten habe. Aber es ist bekannt, daß Kohlensäure mit Kalium in der Glühhitze zu Kohlenstoff reduzierbar ist und wir konnten nachweisen, daß man chemisch Baryumkarbonat mit Hilfe von Natrium leicht in Oxyd und Kohlenstoff verwandeln kann. Diesen Versuch, der ein allgemeineres Interesse besitzen dürfte, führten wir so aus, daß wir in einem ROSESchen Tiegel etwas Baryumchlorid mit Zusatz von 20 % Baryumkarbonat zum Schmelzen brachten und unter Schwenken des Tiegels so erstarren ließen, daß die Wände mit fester (schützender) Schmelze bedeckt waren.

¹ COEHN und JAHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 2836.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 697.

³ *Zeitschr. f. Chemie* 13 (1870), 213.

Darauf ließen wir völlig erkalten, brachten ein Stück Natrium hinein, bedeckten mit pulverigem Baryumkarbonat und erhitzten im Stickstoffstrome 10 Minuten auf einem einfachen Gasbrenner. Nach dem öffnen des Tiegels zeigt sich die Masse vollständig schwarz

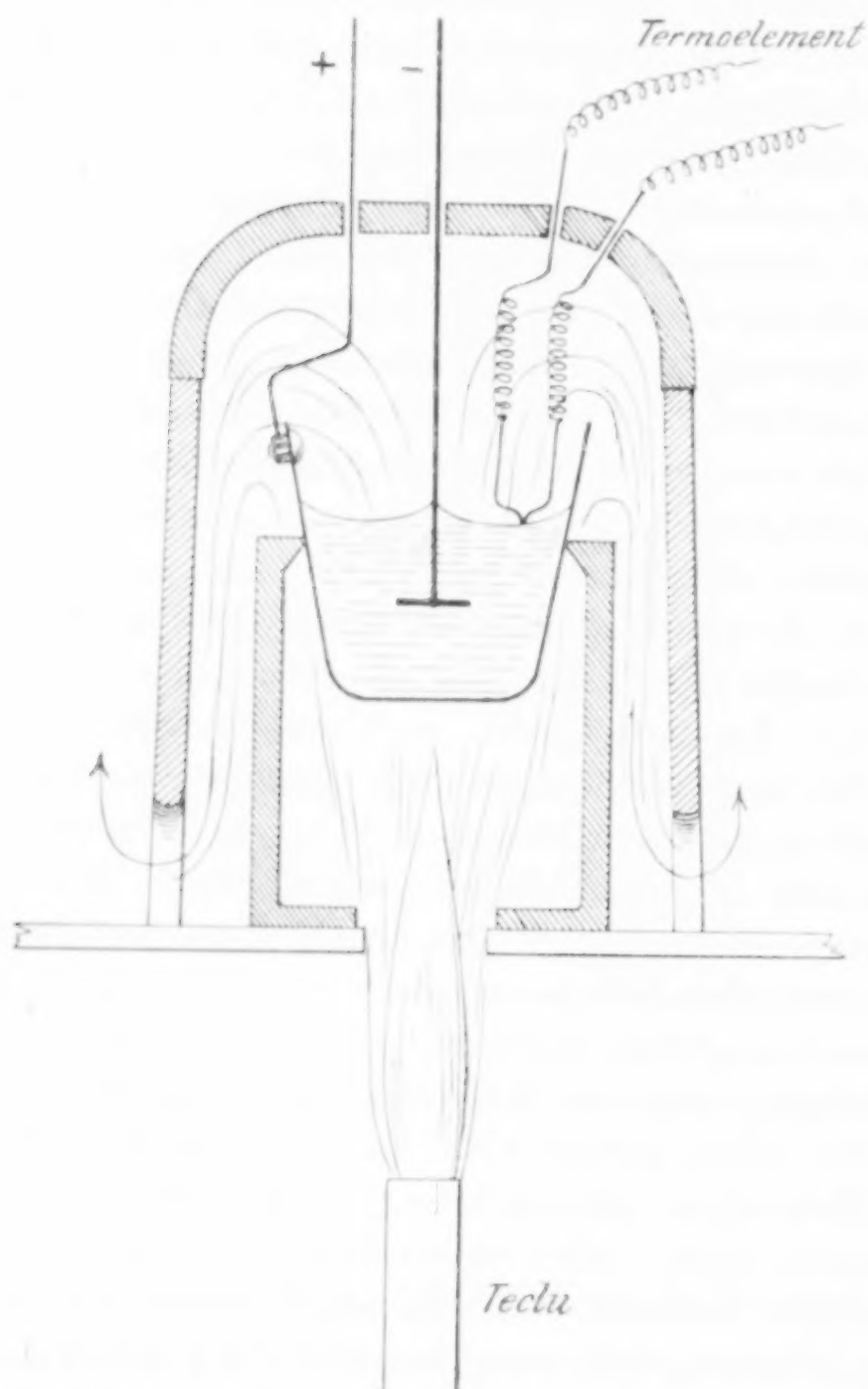


Fig. 1.

und hinterläßt nach dem Auflösen mit Salzsäure die schwarzen Anteile, welche leicht als Kohlenstoff zu erkennen sind, der ersichtlich nach der Reaktion



entstanden ist. Der Stickstoffstrom dient lediglich dazu, den Zutritt der Luft und ein Verbrennen der Kohle zu hindern.

Es war danach zu hoffen, daß sich auch elektrochemisch festes Baryumkarbonat in festem Baryumchlorid zu Kohle würde reduzieren lassen. In der Tat konnten wir dies mit vorzüglichem Erfolge erreichen.

Eine unserer Heizanordnungen zeigt Fig. 1. Dieselbe stellt einen kleinen HEMPELSchen Ofen dar, in welchen ein Nickeltiegel

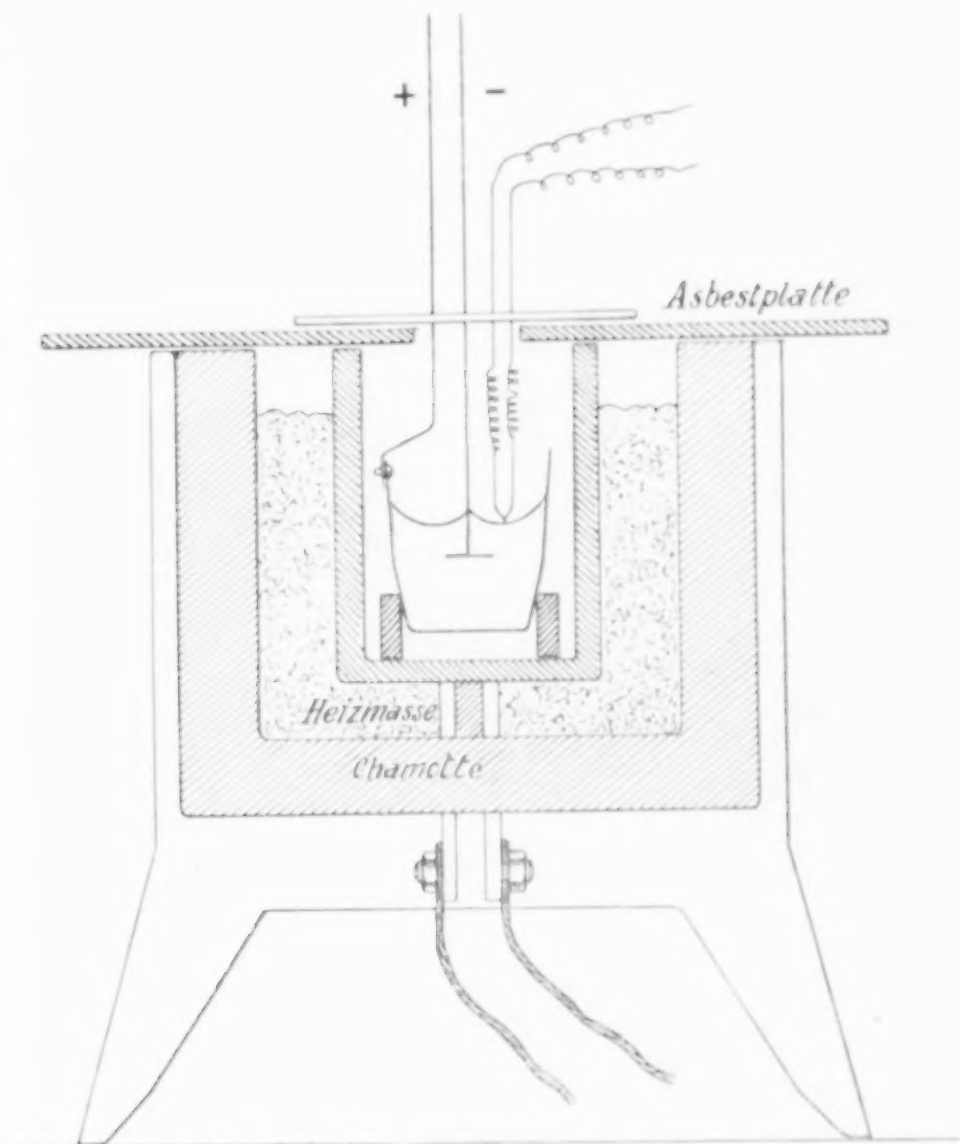


Fig. 2.

eingesetzt ist, der mit der positiven Stromquelle verbunden ist. Der Nickeltiegel hat 3.5 cm obere lichte Weite. In ihm wird zunächst Chlorbaryum mit Zusatz von Baryumkarbonat bei starker Hitze eingeschmolzen, dann eine Kathode aus Eisen oder Platin von der in der Figur kenntlichen Form oder ein Stab aus künstlichem Graphit eingesenkt, die Lötstelle eines LE CHATELIERSchen Thermopaars ein wenig eingetaucht und das Ganze der Erstarrung und Abkühlung überlassen. Danach stellt man alles wieder zusammen, wie es die Figur zeigt, erhitzt mit mäßiger Flamme auf 550—600° und erhält diese Temperatur während der Elektrolyse.

Eine zweite Heizanordnung, die wir benutzten, war von der ersten nur dadurch unterschieden, daß der Tiegel statt in einem Gasöfchen in einem elektrischen Ofen¹ erhitzt wurde. Die Anordnung geht aus Fig. 2 ohne weiteres hervor.

Die übrige Anordnung der Versuchseinrichtung ist in Fig. 3 dargestellt. Es bezeichnet *E* die stromliefernde Batterie, von welcher

Schaltungsschema.

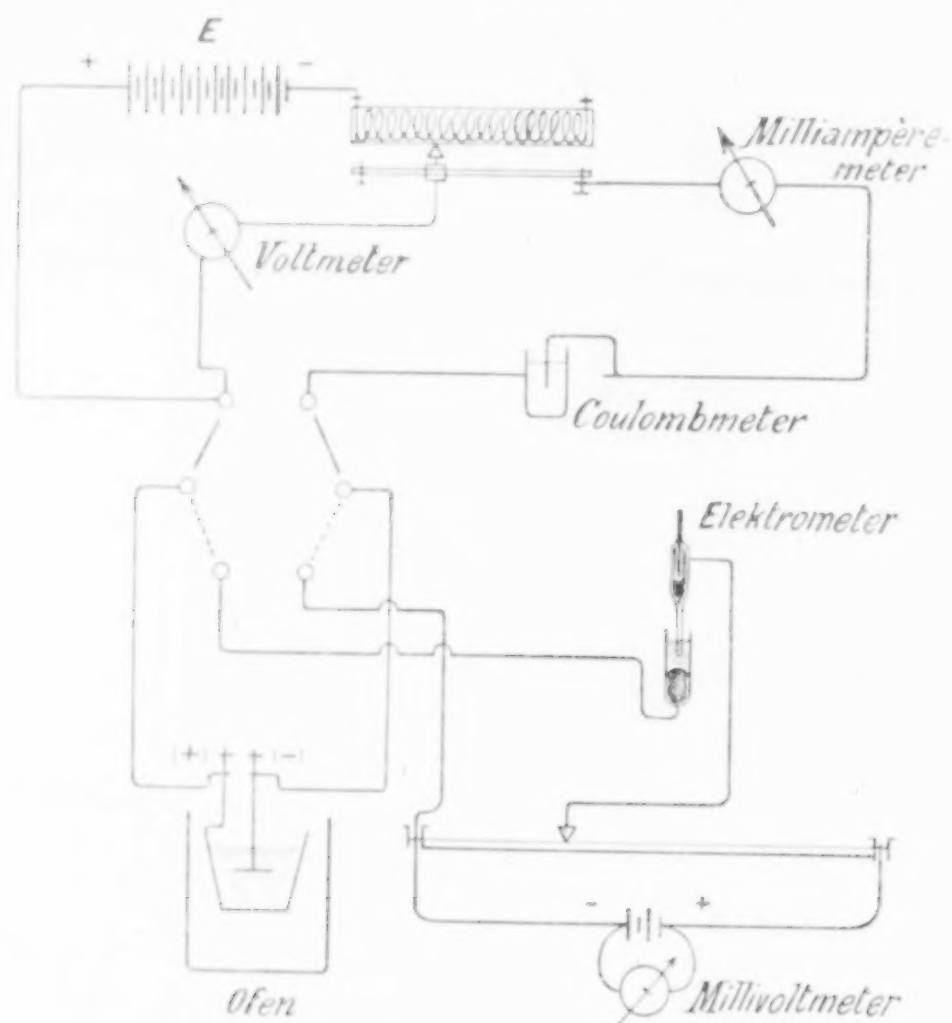


Fig. 3.

mit Hilfe eines Gleitwiderstandes Strom unter einer am Voltmeter ablesbaren Spannung entnommen wird. Der Strom durchfließt ein Milliampèremeter mit Nebenschlüssen, ein Coulombmeter (Kupfervoltameter mit schwefelsaurer, schwacher Kupfervitriollösung und Wasserstoffführung nach FOERSTER)² und danach die Zersetzungszelle. Eine Wippe erlaubt die Pole der Zelle mit einem Meßkreis zu verbinden, in welchem ein Kapillarelektrometer hoher LIPPMANN-

¹ Sogenannter „Kryptolofen“ mit lockerer, leitender Heizmasse in einem Chamottekanal.

² Zeitschr. f. Elektrochem. 3 (1897), 495.

scher Form mit sehr feiner konischer Spitze als Nullinstrument sich befindet. Die durch ein Präzisionsvoltmeter kontrollierte Spannung an den Enden des Gefällsdrahtes wird durch einen besonderen Akku-

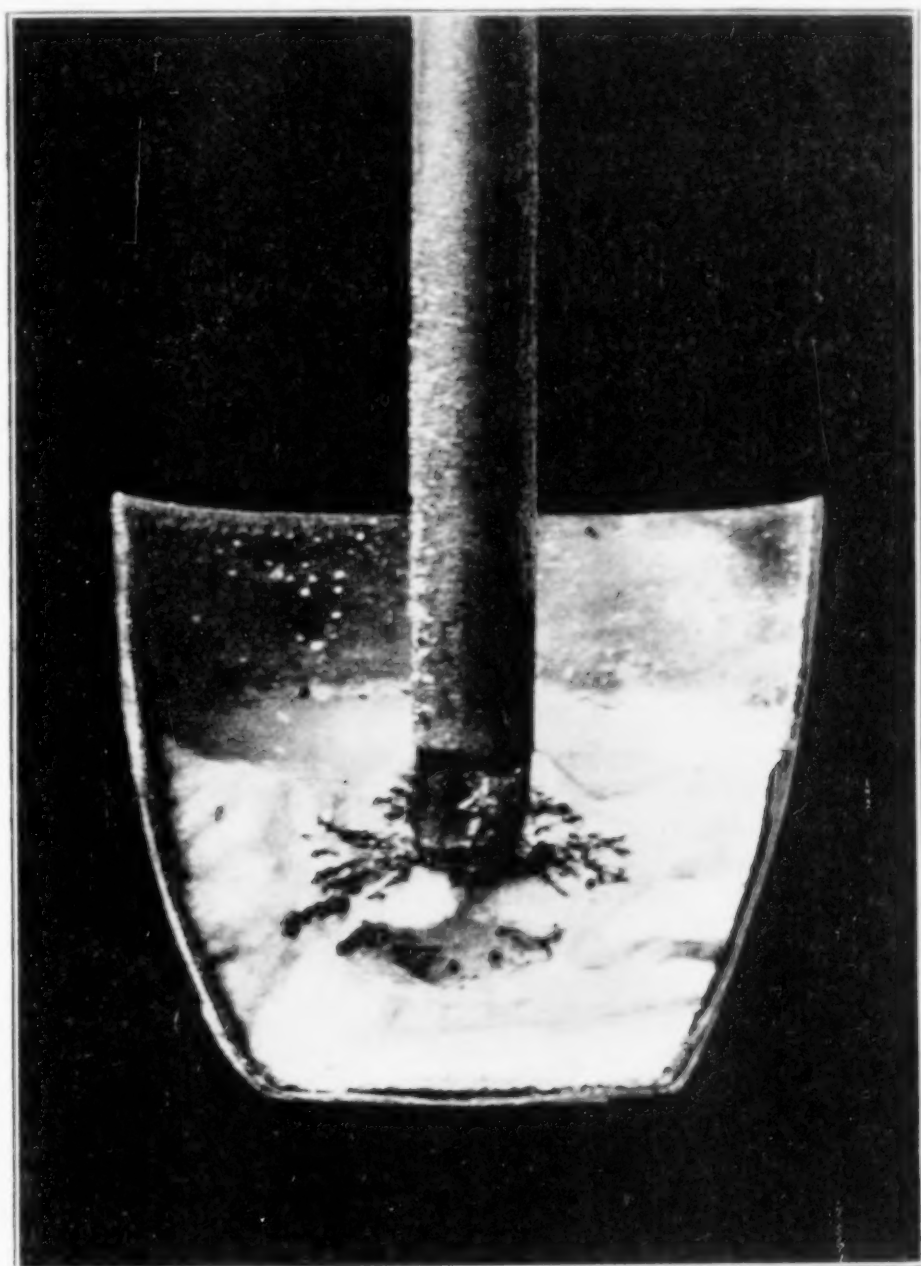


Fig. 4.

mulator geliefert, der durch sehr starke Drähte mit den Brückenden verbunden ist.

Die Abscheidung der Kohle erfolgt, wie man nach beendeter Elektrolyse beim Zerschlagen des Tiegelinhaltes erkennt, in Dendriten, welche von der Kathode zur Anode zu wachsen. Einen Tiegel haben wir nach beendeter Elektrolyse mit der Laubsäge mitten durchgeschnitten und unter Vergrößerung auf das doppelte photographiert. Diese Photographie zeigt Fig. 4. Die Graphitelektrode, deren unterer Teil dadurch etwas verändert erscheint, daß die Schmelze beim Photographieren noch ein wenig über den größten

Querschnitt der Kohle hinausstehen blieb, die aber in natura nicht im mindesten verändert ist, bildet den Ausgangspunkt der Kohlefäden, die hier lediglich seitlich und schief abwärts streben. Direkt nach abwärts ist der Stromweg in diesem Falle durch einen Hohlraum verlegt, der absichtlich dadurch erzeugt ist, daß die Kohlelektrode in der erstarrenden Schmelze beim Einbringen und vor der Elektrolyse noch ein wenig gehoben wurde. Das Bestehenbleiben dieses Hohlraumes während der ganzen dreistündigen Elektrolyse ist ein Zeugnis dafür, daß die Masse dauernd fest war. Denn bei einiger Beweglichkeit der Masse würde dieselbe langsam unter Ausfüllung der Höhlung hinabgesunken sein.¹

Für den Gang der Elektrolyse dienen folgende Zahlen als Erläuterung.

1. Nickeltiegel, Graphitkathode von 6 mm Durchmesser; Heizung im HEMPELSchen Ofen. Elektrolyt $\text{BaCl}_2 + \text{ca. } 5\% \text{ BaCO}_3$. Lötstelle des Thermoelementes etwa 5 mm tief eingetaucht.

Zeit (Minuten)	° C.	Span- nung (Volt)	Stromstärke (Milliamp.)	Polarisation in Volt	
				momentan	dauernd
0	580	6.0	22	—	—
25	550	10.4	30	2.44	—
45	555	10.2	37	2.40	1.96
70	555	10.0	40	—	1.97
105	552	9.9	44	—	1.99
160	552	9.0	45	—	1.97
180	552	9.0	45	2.30	—
190	382	19.8	4.3	2.70	1.93
215	385	19.8	4.0	2.98	2.12

Die beiden letzten Messungen sind ausgeführt, nachdem die Heizflamme stark verkleinert worden war. Nach der letzten mitgeteilten Messung wurde die Heizung ganz abgestellt, worauf die Stromstärke binnen fünf Minuten auf Null sank. Unter Momentanwerten der Polarisation sind solche verstanden, die nach dem Umwerfen der Wippe (Fig. 3) eben noch am Kapillarelektrometer beobachtet werden konnten. Bei 550° und darüber ist der Abfall der Polarisation mit der Zeit zunächst ein sehr rascher, bei

¹ Nur die dendritisch von der Kohlelektrode ausstrahlenden schwarzen Gebilde sind Kohlenstoff. Die unregelmäßigen dunklen Flecke in dem Hohlraum unterhalb des Elektrodenendes, welche keinen Zusammenhang mit der Elektrode haben, sind Schlagschatten.

niedrigerer Temperatur (ca. 380°) erfolgt er langsamer. Demgemäß sind die Momentanwerte auch höher, die sich bei der niederen Temperatur fassen lassen. Als Dauerwerte sind die Zahlen eingetragen, welche sich fünf und mehr Minuten dauernd hielten. Wir gehen auf diesen Punkt später ein. Es sei bemerkt, daß wir nicht alle gemessenen Zahlen aufgeführt haben. Die Zwischenzahlen weichen von den mitgeteilten nicht ab.

Kupfer im Coulombmeter abgeschieden: 0.1270 g Cu. Danach aufgewandt Ampèrestunden: 0.1072.

Theoretische Ausbeute an Kohlenstoff: 0.0120 g.

Die Schmelze liefs sich leicht als zusammenhängender Block durch Klopfen aus dem Tiegel entfernen. Die nickelhaltigen Teile von der Tiegelseite wurden abgeschabt, die weiße Innenmasse wurde in Salzsäure heiß gelöst, der gut ausgewaschene schwarze Rückstand auf einer Platinschale bei 180° getrocknet, gewogen und verascht. Die Gewichts Differenz der Platinschale vor und nach der Veraschung betrug 0.0119 g. Die Ausbeute an Kohlenstoff war also quantitativ.

Eine so gute Ausbeute ist nicht immer zu erreichen. Wachsen die Kohledendriten nach der Anode durch, so treten erklärlicherweise Verluste ein. Auch ist die Analyse der kleinen Mengen schon schwer genau zu bekommen, wenn die Kohle bis in die mit schwerlöslicher Nickelverbindung durchsetzten Randpartien vorwächst. Bricht man andererseits die Elektrolyse zu früh ab, so ist die Menge des Kohlenstoffs für genaue Bestimmung zu klein wegen des kleinen Äquivalentes des Kohlenstoffs. Einige Versuche ergaben nur 60—80 % Kohlenstoffausbeute.

Durch einen besonderen blinden Versuch, bei dem wir Baryumchlorid mit 10 % Baryumkarbonat im Nickeltiegel mit eingesetzter Graphitstange längere Zeit erhitzten, überzeugten wir uns noch, daß ohne Strom kein Kohlenstoff in der Schmelze auftritt. Damit ist dargestellt, daß dieser Kohlenstoff nicht etwa von der Graphitelektrode herrührt. Dasselbe lehrt die Beobachtung der Graphitelektrode selbst, die, wie erwähnt, sich in keiner Weise verändert.

Auch ist der entstehende Kohlenstoff sehr leicht verbrennlich, während der Graphit von der Graphitelektrode äußerst schwer verbrennlich ist. Schließlich beseitigt der folgende Versuch mit Platinelektrode jedes bezügliche Bedenken.

2. Nickeltiegel, Platinkathode (einseitige Fläche 0.78 qcm); Heizung elektrisch; Überleiten von Stickstoff über die Schmelze

während der ganzen Versuchsdauer. Elektrolyt 80 % BaCl_2 + 20 % BaCO_3 . Thermoelement wie zuvor.

Zeit (Minuten)	° C.	Span- nung (Volt)	Stromstärke (Milliamp.)	Polarisation in Volt	
				momentan	dauernd
0	600	18.4	42	2.99	1.94
60	600	18.4	50		
90	600	13.0	44		
125	600	13.0	48		
165	600	9.6	50		

Cu im Voltameter: 0.1420 g Cu;

Ampèrestunden: 0,1199;

Theoretische Ausbeute an C: 0.0134 g.

Die Temperatur mußte bei diesem Versuch mit dem elektrischen Ofen dauernd reguliert werden und schwankte um einige Grade.¹

Die Spannung konnte dauernd verkleinert werden infolge des Vorwachsens der Kohlenstoffdendriten, die hier nicht wie in Fig. 4 durch einen Hohlraum von dem direkten Andringen gegen den Tiegelboden hin abgelenkt wurden. Die Kohle wurde wie bei 1 gesammelt. Wir haben aber bei diesem Versuch den Kohlenstoff nicht aus dem Gewichtsverlust beim Veraschen bestimmt, sondern die Hauptmasse in ein Platinschiffchen gebracht und nach der Methode von HABER und GRINBERG² im Sauerstoffstrome verbrannt. Aus der erhaltenen Kohlensäure von 0.0413 g CO_2 berechnen sich 0.01126 g C. Dazu treten 0.0010 g C, welche aus der Platintrockenschale nicht ohne Verlust hätten entfernt werden können und deshalb in ihr durch Veraschen bestimmt wurden. Die Gesamtausbeute war also 0.0123 g C entsprechend 91.8 % der Theorie.

Die Mitteilung der analogen Versuche, die sich allein durch den Gehalt an Baryumkarbonat unterschieden, der meist zwischen den Werten in 1 und 2 gewählt, gelegentlich auch bis 30 % erhöht wurde, kann wegen der Übereinstimmung im Resultat entbehrt werden.

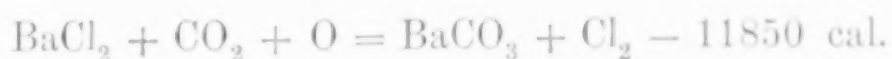
IV. Anorganische Reaktionen zwischen Chloriden und Rauchgasen.

Wir unterließen nun weiterhin den Zusatz von Baryumkarbonat in der Absicht, reines Baryumchlorid durch Elektrolyse unter katho-

¹ Die Ursache liegt darin, daß die lose Heizmasse des Ofens langsam wegbrennt.

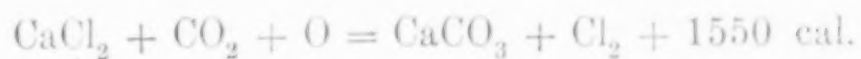
² HABER und GRINBERG, Elementaranalyse von Kohlen, *Z. f. analyt. Chemie* 36 (1897), 557.

discher Abscheidung von Baryum oder Baryumchlorür zu zerlegen. Aber nicht ohne Überraschung nahmen wir wahr, daß auch jetzt bei der Benutzung des HEMPELSchen Ofens, Fig. 1, an der Kathode Kohlenstoff entstand, dessen Menge wir in einem Falle zu 5.5 mg (34 % der theoretischen Stromausbeute) bestimmten. Diese Erscheinung trat ebenso an Platin-, wie an Eisen- oder Graphitkathoden ein. Diese Beobachtung lenkte unsere Untersuchung ab auf das Verhalten von Kohlensäure und Sauerstoff zu Chlorbaryum. Denn die Entstehung des Kohlenstoffs war nur erklärlich, wenn wir annahmen, daß diese beiden Bestandteile der Heizgase das Baryumchlorid in der Hitze in Karbonat zu verwandeln vermöchten. Wir erhitzten in einem schwer schmelzbaren Glasrohre, um diese Frage zu prüfen, reines Chlorbaryum so hoch wie möglich, während wir das getrocknete Rauchgas einer Petroleumlampe, welches 8.8 % CO_2 , 8.7 % Sauerstoff und im übrigen nur Stickstoff enthielt, darüber leiteten. Die vermutete Reaktion



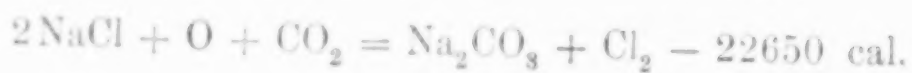
hätte bedingen müssen, daß der austretende Gasstrom Jodkaliumstärkelösung färbte. Aber dieses trat nicht ein. Erst als wir das Chlorbaryum in einem Platinschiffchen in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr bis zum Schmelzen erhitzten, entführte ein darüber geleiteter Strom von gleichen Teilen Sauerstoff und Kohlensäure (ohne Stickstoff verwandt, bei atmosphärischem Druck, mit Schwefelsäure getrocknet) merkliche Menge Chlorgas, welche vorgelegte Jodkaliumstärkelösung sofort intensiv bläuten.

Es liefs sich vermuten, daß eine solche Reaktion beim Chlorcalcium noch leichter als beim Chlorbaryum gelingen würde, da die Reaktion bei letzterem unter Verbrauch von 11850 cal., beim Chlorcalcium aber entsprechend



unter Entbindung von 1550 cal. geschehen muß. In der Tat wurde die Chlorentwicklung unter genau denselben Verhältnissen wie beim Chlorbaryum (Überleiten mit Schwefelsäure getrockneten hälftigen Gemenges von Kohlensäure und Sauerstoff über reines Chlorcalcium, welches im Platinschiffchen in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr etwas über den Schmelzpunkt erhitzt war) nur noch leichter und stärker erhalten.

Wir haben noch geprüft, ob auch die Reaktion



beim Schmelzpunkt des Kochsalzes (genau unter den oben geschilderten Bedingungen) nachweisbar ist. Hier liegen die Verhältnisse ungünstiger wie beim Chlorbaryum oder gar beim Chlorcalcium, da die thermochemischen Angaben 22 650 cal. Wärmeverbrauch für den Ablauf der Reaktion ergeben. Indessen konnten wir auch hier die Entbindung von Chlor durch vorgelegte Jodkaliumstärkelösung gut nachweisen.

Um uns ein wenig über den quantitativen Verlauf dieser Umsetzungen zu unterrichten, welche mit dem einfachsten technischen Hilfsmittel, nämlich dem Rauchgas, von den Chloriden zu den Carbonaten führt, haben wir danach in einer kleinen, flachen, unbedeckten Platinschale im HEMPELSchen Ofen, Fig. 1, die Salze Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlornatrium bis zu fast einer Stunde im Schmelzen erhalten. Die sekundlich über die Schmelze streichende Gasmenge war bei dieser Anordnung viel größer, weil der Heizbrenner einen Stundenkonsum von etwa 150 l Gas hatte, dessen Verbrennungsprodukte mit einem reichlichen Luftüberschuß durch den Ofen und über die Schmelzoberfläche hinweggingen. Die Bedingungen der Reaktion sind gegenüber den Verhältnissen im Rohr bei dem zuvor geschilderten Versuche insofern abweichend, als die Rauchgase von der Leuchtgasverbrennung auf jedes Volumprozent Kohlensäure der Zusammensetzung des Leuchtgases gemäß nahezu 2 % Wasserdampf mitführen. Es wird also in diesem Falle, was bei genauerem Eingehen auf diese Reaktionen zu berücksichtigen sein wird, die weitere Reaktion



sich an die früher formulierten Umsetzungsgleichungen zu knüpfen vermögen. Für unseren Fall war das zunächst ohne Belang.

Die Ergebnisse der Versuche fassen wir in der folgenden Tabelle zusammen. Die darin verzeichneten Ausbeuten sind ermittelt, indem der erkaltete Schaleninhalt gewogen, danach mit Wasser aufgenommen und mit $\frac{1}{2}$ norm. Salzsäure und Phenolphthalein siedend heiß titriert wurde. Die gefundene Alkalität wurde als Karbonat berechnet. Das Gesamtgewicht der erkalteten Masse wurde bei der Ausbeuteberechnung als Chlorid angenommen, auf Karbonat umgerechnet und die Ausbeute darauf bezogen. Es ist das nicht absolut genau, da ein

kleiner Teil der Masse eben durch den Versuch in Karbonat bereits übergegangen war. Die Ungenauigkeit ist aber beim Chlorcalcium unerheblich, beim Chlorbaryum und Chlornatrium verschwindend.

Angewandt	Erhitzt Minuten	Temperatur ° C.	Ausbeute an Karbonat in % der Theorie
6.9350 g CaCl_2	55	780	8.22
14.5690 g BaCl_2	25	1000	1.6
10.2215 g BaCl_2	55	1000	3.06
13.3610 g NaCl	20	1000	0.1
12.2830 g NaCl	40	900	0.184

Die mitgeteilten Beobachtungen erklären jedenfalls zur Genüge die Kohlenstoffbildung bei der Elektrolyse eines festen Chlorbaryums, das im HEMPELSchen Ofen eingeschmolzen worden war. Der Nachweis der beschriebenen Umsetzungen scheint uns ein allgemeineres Interesse zu besitzen. Es hat uns sehr überrascht, so einfache Reaktionen, insbesondere die unmittelbare Bildung der Soda aus Rauchgas und Kochsalz nicht in den gebräuchlichen Lehrbüchern und Registern erwähnt zu finden, die wir nachschlugen. Wir empfehlen sie zur Vorführung in Vorlesungen.

Wir bemerken noch, daß die sehr kleinen Mengen Schwefel im Leuchtgas bei den beschriebenen Versuchen stets Anlaß zur Bildung von Baryumsulfat Spuren geben, welche beim Auflösen der Masse in Salzsäure zurückbleiben. Diese kleinen Mengen Sulfat reduzieren sich bei hoher Temperatur mit Kohle sehr leicht zu Sulfid. Deshalb kamen wir gelegentlich in den Fall, einen Geruch nach Schwefelwasserstoff bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Aufarbeitung der Schmelzmassen wahrzunehmen.¹

V. Elektrolyse von reinem Baryumchlorid.

Die Erkenntnis der im vorangehenden Abschnitt geschilderten Quelle der Kohlenstoffbildung bei der Elektrolyse eines Chlorbaryums, welches ohneabsichtlichen Zusatz von Baryumkarbonat im HEMPELSchen Ofen eingeschmolzen und elektrolysiert wurde, veranlaßte uns, die Operationen im elektrischen Ofen Figur 2 vorzunehmen und während derselben einen trockenen Strom von Stickstoff durch den Ofen zu

¹ In der Reduktion von Baryumsulfat zu Baryumsulfid liegt zugleich eine mögliche Nebenursache für die gelegentlich verminderte Stromausbeute an Kohlenstoff, deren wir Erwähnung getan haben.

leiten. In der Tat wurde damit jede Kohlenstoffbildung vermieden. Wir erwarteten an der Kathode die Bildung von Baryum, da unsere Temperatur tiefer als jene lag, die GÜNTZ¹ für die Einwirkung von Baryum auf Baryumchlorid unter Entstehung von Chlorür angegeben hat. Doch konnte sein, daß das Baryumchlorür leichter als Baryummetall aus dem Chlorid kathodisch sich bildete und darum in unserem Falle entstand. Wir führen einen bezüglichen Versuch an. Zwei andere Versuche ergaben gleichartige Resultate, doch waren die Stromausbeuten etwas niedriger, weil die Absonderung der nickelhaltigen Masse um die Anode schlechter gelang.

Nickeltiegel, Graphitkathode (6 mm Durchmesser); Heizung im elektrischen Ofen. Elektrolyt BaCl_2 . Stickstoffstrom. Thermoelement wie früher.

Zeit (Minuten)	° C.	Spannung (Volt)	Stromstärke Milliamp.	Polarisation in Volt
0	600	32	35	
125	620	11.6	34	
140	600	11.6	36	nach 1 Min.: 1.93 nach 5 Min.: 1.88
170	600	11.4	47	

Ende nach 215 Minuten.

Cu im Voltameter: 0.0951 g.

Ampèrestunden: 0.0803.

Die erforderliche Spannung fiel während der Elektrolyse von dem mitgeteilten Anfangswerte zu dem nach 125 Minuten verzeichneten Werte dauernd ab. Nach dem Zerschlagen sah man in der Masse graue verästelte Neubildungen, die von der Kathode nach der Anode zu gewachsen waren. Ob diese Neubildungen aus Baryummetall oder Baryumchlorür bestanden, haben wir chemisch nicht verfolgt. Es ergibt sich das aus den elektrochemischen Daten, die wir weiterhin bringen.

Die Stromausbeute wurde in der Art bestimmt, daß die Masse nach Entfernung der von gelöstem Nickel durchsetzten, der Anode anliegenden Partien, in $\frac{1}{2}$ norm. HCl gelöst und diese Lösung mit Phenolphthalein als Indikator und titrierter Barythydratlösung siedend zurückgemessen wurde. Es wurde ein Verbrauch von 5.67 ccm $\frac{1}{2}$ norm. HCl festgestellt. Wäre die Stromausbeute, sei es an Baryum, sei es an Baryumchlorür, die theoretische gewesen,

¹ Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29 (1903), 490.

so hätten 5.98 ccm $\frac{1}{2}$ norm. HCl verbraucht werden sollen. Die Stromausbeute ist also 94.8 % der Theorie. Sie kommt der quantitativen Ausbeute, wie man sieht, so nahe, als sich nach den Versuchsverhältnissen irgend erwarten läßt.

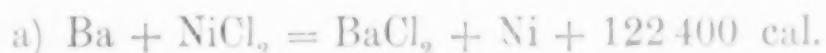
Die in diesem Falle mit einer Graphitkathode erhaltenen Resultate waren in qualitativer Übereinstimmung mit dem Ergebnis eines Versuches, bei dem wir eine Platinkathode verwandten. In beiden Fällen ergab sich auch bei dem Auflösen in Salzsäure keine Spur Kohlenstoff in der Schmelze.

Auf eine Bestimmung beim Lösen der Masse entstehenden Wasserstoffs haben wir verzichtet. Sie hätte erfordert, daß wir die Aufarbeitung der Masse unter Luftabschluß vornahmen.

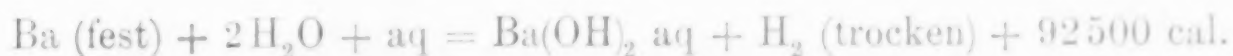
Das mitgeteilte Ergebnis lehrt, daß wir eine (fast) quantitative Stromausbeute sowohl in Gegenwart als in Abwesenheit eines Depolarisators erhielten. Im ersteren Falle entstand Kohlenstoff, im zweiten, wie wir im folgenden zeigen werden, Baryumchlorür.

VI. Gegenkräfte bei der elektrolytischen Zersetzung.

Gehen wir von der Vorstellung aus, daß unsere festen Elektrolyte zur Zersetzung eine Kraft brauchen, welche sich nach der THOMSONSchen Regel aus der Wärmetönung berechnen läßt, so dürfen wir für Bildung von Baryum und Nickelchlorür bei der Elektrolyse festen Chlorbaryums mit Nickelanode und unangreifbarer Kathode eine Polarisation von 2.65 Volt erwarten, denn die Wärmetönung der Reaktion



ergibt sich zufolge der von GÜNTZ¹ neuerdings ermittelten Reaktionswärme des Umsatzes



mit Hilfe der von OSTWALD² diskutierten THOMSONSchen Zahlen.

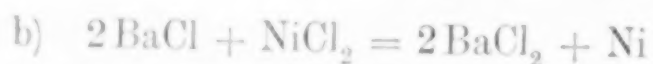
OSTWALD hatte die Bildungswärme des Oxyds zu 124200 cal geschätzt, woraus sich ein fast identischer Wert für a) ableitet.

Wir fanden in den Versuchen mit reinem Chlorbaryum bei 600° sofort nach der Stromunterbrechung (Umlegen der Wippe Fig. 3) die Gegenkraft zu 2.86 Volt. Dieser Wert ist jedenfalls niedriger

¹ GÜNTZ, *Compt. rend.* 136 (1903), 1071.

² OSTWALD, *Allg. Chem.* II 1, S. 255, (1893).

als die Gegenkraft, welche während der Elektrolyse besteht. Denn der Abfall der Polarisation erfolgt nach Stromunterbrechung bei dieser Temperatur (600°) so rasch, daß man mit einer von Hand bewegten Wippe keine Hoffnung hat einen Augenblickswert zu messen. Wir können aus diesem Resultate aber jedenfalls entnehmen, daß die Polarisation höher ist als sich für die Reaktion a) aus der THOMSONSchen Regel berechnet. Der Wert von 2.65 Volt zeigte sich ganz und gar nicht als ein ausgezeichneter Wert. In keinem einzigen Falle blieb die Polarisation bei ihm nur im mindesten konstant. Der Dauerwert, auf welchen die Polarisation binnen $\frac{1}{2}$ bis einer Minute absinkt, beträgt 1.97 bis 1.93 Volt. Ist dieser Wert einmal erreicht, so geht der weitere Abfall so langsam, daß wir nicht umhin können, die Gegenkraft von rund 1.9 Volt als die Kraft einer umkehrbaren Reaktion zu betrachten. Gegen die Wärmetönung der Reaktion a) ist der Unterschied so groß, daß es ausgeschlossen ist, den Wert von 1.9 Volt für die freie Bildungsenergie von festem Baryumchlorid und Nickel aus Baryum und Nickelchlorid anzusprechen, auch bliebe uns dann für die höheren Anfangswerte keine Erklärung. Nun überlegen wir, daß nach GÜNTZ Baryum leicht mit Baryumchlorid zu Baryumchlorür zusammentritt. Damit ergibt sich aber sogleich die Möglichkeit, den Wert von 1.9 Volt der Reaktion



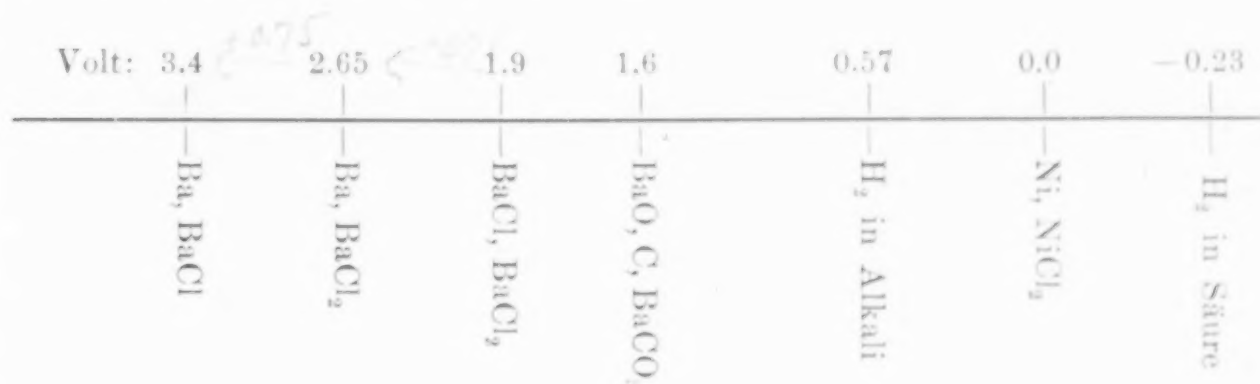
beizulegen. Wir wenden wieder die THOMSONSche Regel an und erhalten mit derselben die Wärmetönung der Reaktion b) aus der beobachteten Spannung von 1.9 Volt zu 87800 cal. Daraus folgt weiter:

- c) $\text{Ba} + \text{Cl} = \text{BaCl} + 115800 \text{ cal.}$
- d) $\text{BaCl} + \text{Cl} = \text{BaCl}_2 + 81200 \text{ cal.}$
- e) $\text{Ba} + \text{BaCl}_2 = 2 \text{BaCl} + 34600 \text{ cal.}$

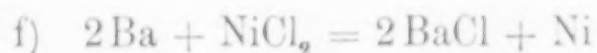
Diese Zahlen entsprechen sehr gut naheliegenden chemischen Erwägungen. Einerseits fordert der freiwillige Ablauf der Baryumchlorürbildung aus Baryum und Baryumchlorid eine merkliche positive Wärmetönung für welche wir hier in der Tat 34600 cal. entsprechend 0.7 Volt, finden. Andererseits muß das Baryumchlorür so unedel sein, daß es unter allen Umständen Wasser zersetzt, weil wir sonst dieses Salz des einwertigen Baryums und andere analoge Baryumsubsalze bei den Umsetzungen der Baryumsalze in

wässrigen Lösungen gelegentlich erhalten müßten. Das paßt aber wiederum sehr gut zu der Ermittlung, daß Baryumchlorür um 1.9 Volt unedler als Nickelchlorür (NiCl_2) ist.

Die Energie, mit welcher Baryum auf sein Chlorid unter Chlorürbildung einwirkt, ist also ebenso groß wie jene, mit der Eisen aus Kupfervitriol das Kupfer fällt. Die Energie, mit der das Baryumchlorür Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, bleibt ferner unter den Umständen, unter denen diese Zersetzung am meisten nach dem Massenwirkungsgesetz erschwert ist, nämlich in Alkalilösung, noch immer größer (1.3 Volt) wie die Kraft des DANIELLSchen Elements. Die wasserzersetzende Kraft des Baryumchlorürs ist so groß wie die Kraft mit der Eisen das Platin oder Gold aus seinen Lösungen fällt und liegt zwischen den Kräften, mit welchen Fluor das Brom aus Bromiden und das Jod aus Jodiden ausscheidet. Die Darstellung des Chlorürs aus wässriger Lösung ist ebenso unmöglich, wie die Fällung metallischen Aluminiums aus wässrigen Lösungen von Aluminiumsalzen. Zur einfacheren Übersicht stellen wir die Verhältnisse graphisch dar.



In die Zusammenstellung sind zwei Werte mit aufgenommen, welche für die weitere Betrachtung von großer Wichtigkeit sind: der Wert 3.4 Volt für die Reaktion



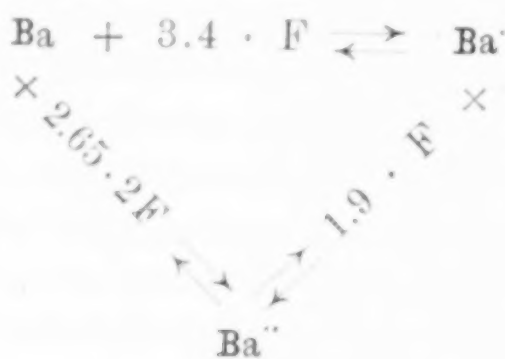
und der Wert 1.6 Volt für die Reaktion



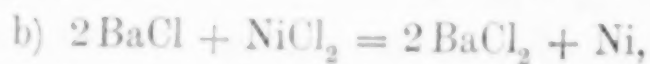
Beide sind mit Hilfe der THOMSONSchen Regel berechnet.

Der Wert für f) folgt aus der Bildungswärme des Baryumchlorürs, die wir zu 115800 cal. ableiteten, indem wir dieselbe verdoppeln und von den so erhaltenen 231600 cal. die Bildungswärme des Nickelchlorids mit 74700 cal. kürzen. Auch können

wir ihn direkt durch einen einfachen Kreisprozeß gewinnen. Liefert nämlich die elektrochemische Verwandlung von Ba in BaCl_2 die elektrochemische Arbeit $2F \times 2.65$ Volt, liefert ferner die elektrochemische Verwandlung von BaCl in BaCl_2 die Arbeit von $1F \times 1.9$ Volt, so muß die Verwandlung von Ba in BaCl $1F \times 3.4$ Volt geben, denn die Arbeitssumme muß Null sein, wenn wir 1 Ba zu 1 BaCl, dann 1 BaCl zu 1 BaCl_2 oxydieren und schließlich 1 BaCl_2 unter Rückgewinnung von 1 Ba reduzieren. Graphisch stellt sich dieser Kreisprozeß mit Benutzung der Zeichen Ba' für BaCl und Ba'' für BaCl_2 wie folgt dar:



Nun übersehen wir die Vorgänge bei der Elektrolyse mit großer Deutlichkeit. Der erste Vorgang besteht in der kathodischen Bildung einer kleinen Menge Baryum. So bald dieses entstanden ist, überkleidet es sich zufolge seiner Wirkung auf das Baryumchlorid (Reaktion e) mit Chlorür. Wir haben jetzt an der Kathode als potentialbestimmende Stoffe Baryum und Baryumchlorür, an der Anode Nickel und Nickelchlorür (NiCl_2). Demzufolge muß die Gegenkraft der Polarisation 3.4 Volt betragen. Der Strom zerlegt nun Baryumchlorür kathodisch, wobei für 1 F 1 Mol Chlorür verschwindet und 1 Mol Baryum entsteht. Indem dieses Baryum alsbald mit Chlorid wieder reagiert, entstehen zwei Mole Chlorür. In Summa ist also das Ergebnis dasselbe, als ob das Chlorid direkt zu Chlorür reduziert würde, die Gegenkraft aber ist diejenige der Baryumbildung aus Baryumchlorür. Unterbrechen wir den Strom, so hört die Bildung von Baryum aus Baryumchlorür sofort auf. Der Verbrauch an Baryum aber durch Reaktion mit Baryumchlorid geht unverändert weiter und bewirkt, daß das Baryum alsbald völlig verschwindet und nur Chlorür neben Chlorid an der Elektrode zurückbleibt. Dieser Zustand ist naturgemäß stabil. Sein Eintritt knüpft sich an die Erreichung der Kraft für die Reaktion



welche rund 1.9 Volt beträgt.

Bei 2.65 Volt macht die Polarisation nicht halt, denn dieser Wert ist ein ebenso fiktiver und theoretischer wie der Wert für das Potential $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ (Eisen — Eisenchlorid), oder $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++}$ (Zinn, Zinnchlorid) in wässriger Lösung. Eisen in Eisenchlorürlösung, oder Platin in Eisenchlorürchloridlösung sind haltbare Zustände, denen bestimmte meßbare Potentiale entsprechen, völlig wie Baryum neben Baryumchlorür und wie eine unangreifbare Elektrode neben Baryumchlorür und -chlorid. Eisen in Eisenchloridlösung aber ist ein theoretischer und fiktiver Zustand, da diese beiden Stoffe miteinander unverträglich sind und beim Zusammentreffen an der Berührungsstelle entweder das Eisen oder das Chlorid unter Chlorürbildung aufgezehrt werden muß. In der Tat hätte man nur nötig, die Elektrolyse des Eisenchlorids mit so starkem Strome auszuführen, daß an der Platinkathode etwas Eisen auftritt, um sich ganz im analogen Falle wie bei der Elektrolyse von Chlorbaryum zu befinden. Das andringende Chlorid würde das Eisen unter Umwandlung von Chlorür stets von der Kathode wegfressen, auf der es der Strom neu erzeugt und das Potential der Kathode würde die hohe Gegenkraft Eisen-Eisenchlorür aufweisen, während das Versuchsergebnis in der Eisenchlorürbildung bestände. Beim Unterbrechen des Stromes aber fiel das Potential auf den bleibenden Wert Eisenchlorüreisenchloridlösung zurück. Dasselbe gilt vom Zinn in Zinnchloridlösung. Nur legen sich in diesen wässrigen Lösungen die Einflüsse, welche die Ionenkonzentrationen auf die Potentiale üben, wie ein Schleier über die Grundvorgänge, weil weitgehende Verarmungen an der Grenze der Lösung gegen die Kathode stattfinden, welche hier im festen Zustande wegfallen.

Zur Bestätigung dieser Betrachtungen bedarf es des Nachweises, daß die Polarisation des Chlorbaryums den Wert 3.4 Volt besitzt. Genauer ist es zu sagen, daß die Polarisation während der Elektrolyse ebensoviel über 2.65 Volt betragen muß, wie der Wert, auf den sie zurückfällt, unter 2.65 Volt liegt. Die Ungenauigkeit, mit welcher wir den letzteren zu rund 1.9 Volt setzten, besteht im gleichen Betrage für den oberen Wert. Eine Erhöhung des unteren Wertes um einige Hundertstel Volt bedingt, daß der obere Wert um ebensoviel niedriger wird.

Wir haben zuvor bemerkt, daß eine von Hand bewegte Wippe uns bei dem festen Elektrolyten von 600° nicht erlaubt, den Momentanwert nach Stromunterbrechung zu fassen. Aber es ist ersichtlich, daß eine große Verlangsamung des Vorganges zwischen

Baryum und Baryumchlorid uns verspricht, diesen Momentanwert auf eine gewisse Zeit zu stabilisieren. Diese Verlangsamung ermöglicht sich, indem wir den Elektrolyten abkühlen.

So haben wir denn bei einer neuen, den angegebenen Fällen analogen Elektrolyse die Temperatur während des Stromflusses von 600° auf 280° hinabgehen lassen. Als wir bei dieser Temperatur, bei der 20 Volt äußere Spannung noch 7 Milliampère durch den Elektrolyten trieben, den Strom unterbrachen und sofort die Polarisation maßen, fanden wir den Wert 3.26 Volt, der nahezu eine Minute sich hielt, um dann — offenbar dem noch immer stattfindenden, wenn auch wesentlich verlangsamten Umsatz zwischen Baryum und Baryumchlorid und der damit verbundenen Aufzehrung des Baryums entsprechend — in derselben Weise, wie wir es früher beschrieben haben, abzusinken. Die zahlreichen Messungen, die wir ausgeführt haben, lehren, daß die Anfangswerte der Polarisation diesem Wert (3.26 Volt) um so näher liegen, je niedriger die Temperatur, je kleiner also die Geschwindigkeit ist, mit welcher das Baryum verbraucht wird. Welche Umstände den kleinen Unterschied gegen den (ungefähren) Grenzwert 3.4 Volt bedingen und ob diesem noch näher kommende Zahlen erhalten werden können, wird erneuter Prüfung bedürfen.

Auf die Bedeutung, welche die Bildung des Baryumchlorürs für die elektrolytische Darstellung dieses Metalles aus geschmolzenen Bädern besitzt, hat schon GÜNTZ (l. c.) hingewiesen. Die vorstehenden Erläuterungen nach dieser Richtung zu erweitern, erscheint danach nicht erforderlich. Aber wir können uns nicht versagen, darauf aufmerksam zu machen, daß uns die elektrochemischen Erscheinungen am festen Elektrolyten hier wegen der Innigkeit der Berührung zwischen Baryum und Baryumchlorid die Reaktion der Baryumbildung noch bei 280° erkennen lassen, während GÜNTZ, der die festen Stoffe in grober Verteilung aufeinander wirken ließ, sie erst bei heller Rotglut (850°) konstatiert.

Es ist nun ein Wort über die Potentiale hinzuzufügen, welche in karbonathaltigem, festem Baryumchlorid auftreten. Unsere graphische Darstellung der Potentiale (S. 427) läßt erkennen, daß in diesem Elektrolyten die Polarisation bei gleichen Momentanwerten tiefer, nämlich bis auf 1.6 Volt, d. h. bis auf das Potential reversibler Karbonatbildung aus Oxyd und Kohlenstoff absinken sollte, wenn die THOMSONSche Regel auch hier gültig ist. Die mitgeteilten Beispiele lassen erkennen, daß die Momentanwerte genau dieselben

wie in Abwesenheit des Karbonats sind, und auch die Dauerwerte der bisher angegebenen beiden Versuche liegen mit einer Ausnahme, bei welcher die niedrige Temperatur den Abfall sehr verlangsamte, nur um Hundertstel Volt von dem Werte Baryumchlorürchlorid entfernt. Wir haben nun gestrebt, die Bedingungen auszumitteln, unter denen statt dieses Chlorürchloridwertes der tiefere Wert der reversiblen Karbonatbildung sich einstellt. Wir haben ihn mehrfach erhalten, wie folgende Beispiele lehren:

1. Nickeltiegel, Graphitkathode von 6 mm Durchmesser. Gasheizung. Elektrolyt $\text{BaCl}_2 + 10\%$ BaCO_3 . Lötstelle des Thermoelementes wie üblich dicht unter der Oberfläche.

Zeit Minuten	° C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliamp.	Polarisation in Volt	
0—180	ca. 500	5.0—5.7	37—50	—	
195	340	7.6	8	Nach Sekunden, bzw. Minuten	
				0 2.8	3' 1.82
				10'' 2.4	4' 1.68
				20'' 2.12	5' 1.68
				1' 2.06	6' 1.70
				2' 1.88	10' 1.56
					15' 1.50

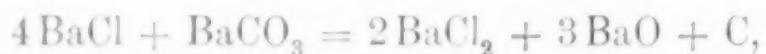
2. Nickeltiegel, Graphitkathode von 6 mm Durchmesser. Gasheizung. Elektrolyt $\text{BaCl}_2 + 20\%$ BaCO_3 .

Zeit Minuten	° C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliamp.	Polarisation in Volt
0—224	ca. 560	12.5—7.2	36—44	—
225	550	7.2	41	Nach Minuten
				1' 1.68
				4' 1.57

3. Nickeltiegel, Platinkathode in Gestalt eines Netzes, in welchem sich $\text{BaO} + \text{BaCO}_3$ befand, eingesenkt in eine reine Schmelze von BaCl_2 . Lötstelle des Thermoelementes wie üblich unter der Oberfläche.

Zeit Minuten	° C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliamp.	Polarisation			
0—315	640	7—9.4	22—40	nach Minuten			
320	600	9.0	50	0' 1.63	3/4' 1.52	1 1/4' 1.52	8 3/4' 1.51 Volt
335	580	—	—	0' 1.67	1' 1.54	2' 1.52	4' 1.46 "
410	560	6.0	27	1' 1.52	2' 1.50	3' 1.50	"

Man erkennt hier überall, daß die Spannung von 1.5—1.6 Volt einen deutlich charakterisierten stationären Wert abgibt. Aber wie man aus dem Vergleich mit den früheren Beispielen sieht, haben wir es nicht sicher in der Hand, ob wir auf ihn oder auf den Wert Baryumchlorürbaryumchlorid (1.9 Volt) gelangen. Es läßt sich dem eine einfache Deutung geben. Der Abfall bis zum Werte Baryumchlorürchlorid erfolgt stets befriedigend, einmal weil die Verzehung des Baryums unter einer sehr hohen Triebkraft (0.7 Volt) voranschreitet, andererseits weil es längs der Kathode nirgends an Baryumchlorid fehlt, welches ja bei allen unseren Versuchen weitaus den Hauptbestandteil des Elektrolyten ausmachte. Ob aber das Baryumchlorür noch weiterhin unter Umsetzung mit Karbonat nach der Gleichung reagiert,



kann nicht so sicher gewährleistet werden, denn diese Reaktion hat einerseits eine viel kleinere Triebkraft (0.3 Volt), andererseits kann es sich viel leichter fügen, daß an irgend einer Stelle der Elektrode ein Mangel an Karbonat besteht, womit dann natürlich das Chlorür an jener Stelle haltbar wird. Die Elektrode ist dann schlecht bestimmt, da sowohl Chlorürchlorid als Kohlenstoff, Oxyd und Karbonat in der Art an ihr wirken, wie wenn man etwa Silber und Kupfer gemeinsam in $\frac{1}{1}$ norm. Silber- und Kupfersalzlösung taucht. Während aber in diesem Vergleichsfalle die Konzentrationsänderungen der Ionen raschen Ausgleich der Kraftverschiedenheit bewirken, fehlen hier in dem wenig leitenden festen Elektrolyten alle Bedingungen für einen solchen raschen Ausgleich und es läßt sich nicht voraussehen, welchen Wert zwischen Chlorürchlorid und Oxyd, Karbonat, Kohlenstoff wir finden werden.

VII. Feste Daniellketten.

In dem vorangehenden Kapitel haben wir aus den Gegenkräften der Polarisation bei festen Elektrolyten Schlüsse auf die freie Energie der chemischen Reaktionen mit Hilfe der THOMSONSchen Regel gezogen. Dagegen kann geltend gemacht werden, daß bisher in keinem Falle zwischen den Werten elektromotorischer Kräfte und denen der freien Energie bei festen Reaktionen ein quantitativer Zusammenhang festgestellt ist. Wohl sagt bekanntlich die Theorie, daß galvanische Elemente, welche allein mit Metallen und gesättigten

Lösungen (in Gegenwart der Bodenkörper) wasserfreier Salze arbeiten, dieselbe EMK. besitzen, als wenn sie lediglich aus den festen Stoffen selbst gebildet wären. Herr BODLÄNDER¹ hat die Gültigkeit der Regel von der Übereinstimmung der freien Energie und der Wärmetönung bei festen Reaktionen mit Hilfe solcher Elemente bestätigt, indem er nachwies, daß sich Löslichkeiten von richtiger Größenordnung, wenn nicht gar von richtiger GröÙe aus den Wärmetönungen solcher Ketten berechnen. Aber der Fall liegt doch wesentlich anders als der unsere. Denn die Vermittelung durch die wässerigen Lösungen fehlt bei uns. Unsere Bekanntschaft mit den festen Elektrolyten aber ist zu gering, um die Übertragung der bei Gegenwart von Lösungen beobachteten Beziehungen ohne besondere Bestätigung zu erlauben.

Wir haben uns deshalb bemüht, feste Daniellketten zu bauen. Zu dem Zwecke benutzten wir GefäÙe der Form Fig. 5 aus schwer schmelzbarem Glase, in welchem wir eine (punktierte) Schicht von geschmolzenem Chlorblei oder Kupferchlorür einbrachten und erstarren lieÙen. Beim Chlorblei brachten wir bei A eine Schicht von Blei in geschmolzenem Zustand über das erstarrte und feste Salz und senkten in diese Bleischicht bei ihrem Erstarren eine stromabführende Bleistange. Das Einschmelzen des Kupferchlorürs war heikeler, da es im Wasserstoffstrom vorgenommen und dabei die Wasserstoffzufuhr so reguliert werden mußte, daß zwar eine vollkommene Aufhellung des durch Luft tief dunkel gefärbten Elektrolyten, aber noch keine Kupferabscheidung eintrat. Es ist nicht leicht, den Elektrolyten so einzuschmelzen, daß er weder durch metallisches Kupfer getrübt, noch durch Oxychlorid dunkel gefärbt zu einer schön gelblichen Masse erstarrt. Als Ableitung wurde ein Kupferdraht vor dem Erstarren eingebracht. Auf die starre Masse brachten wir einen Silberdraht, der mit einem starken Klumpen

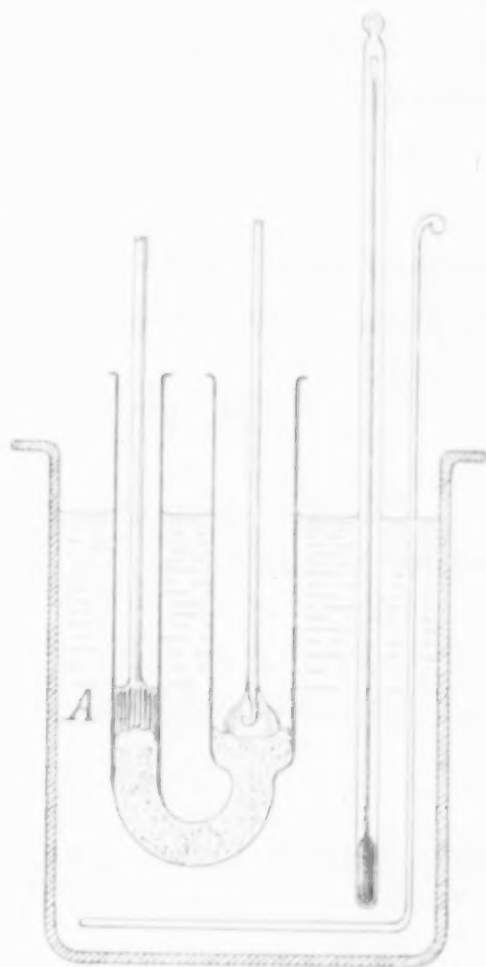


Fig. 5.

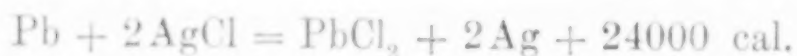
¹ *Zeitschr. physik. Chemie* 27 (1898), 55.
Z. anorg. Chem. Bd. 41.

Chlorsilber (durch öfteres Eintauchen in geschmolzenes Chlorsilber) umgeben war. Wir ließen die dicke Chlorsilberhülle des Silberdrahtes das erstarrte Kupferchlorür oder Bleichlorid berühren und erwärmten mit einem Flämmchen diese Stelle des weiten Schenkels gerade so stark, daß sich die beiden Salze an der Berührungsstelle ein wenig vereinigten.

So dargestellte Elemente wurden im Ölbad erwärmt und mittels Kompensation (mit Kapillarelektromotor hoher Form) ihre EMK.-Werte bestimmt. Die Kette Blei (Bleichloridchlorsilber Silber) hat Herr SUCHY¹ im schmelzflüssigen Zustand untersucht. Er fand oberhalb 520° für ein großes Temperaturintervall

$$E = 0.349 - 0.000361 (t - 520),$$

woraus sich die Änderung der Gesamtenergie zu 29303 cal. berechnet. Die Wärmetönung bei Benutzung der festen Salze beträgt



Die THOMSONSche Regel liefert demnach für diese Kette mit festen Salzen

$$E = 0.519 \text{ Volt.}$$

Die Wärmetönung der anderen Reaktion ist



und darnach liefert die THOMSONSche Regel

$$E = 0.151 \text{ Volt.}$$

Beide Beispiele sind insofern ungünstig gewählte Fälle, als bei ihnen das Chlorsilber benutzt wird, welches bei den in Frage kommenden Temperaturen bereits sehr nahe an seinem Schmelzpunkt und plastisch ist. Eine solche Plastizität in der Nähe des Schmelzpunktes verrät einen Übergangszustand zwischen fest und flüssig, für den die Gültigkeit der THOMSONSchen Regel nicht mit derselben Wahrscheinlichkeit wie in völlig starrem Zustand vorausgesetzt werden darf. Bestimmend für die Wahl dieser Salze war der Wunsch, für diese orientierenden Versuche Stoffe zu verwenden, welche leicht in reiner Form zugänglich sind und bei so niederen Temperaturen bereits gut leiten, daß man im Hartglasgefäße ohne

¹ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 169.

das Bedenken operieren kann, durch das Verhalten des Glases als Elektrolyt gestört zu werden.

Das wesentliche Ergebnis dieser Beobachtungen war, daß bei der Chlorblei-Chlorsilberkette in dem öfters durchmessenen Intervall von 145—250° kein Wert beobachtet wurde, der mehr als 42 Millivolt von dem nach der THOMSONSchen Regel erwarteten Betrage von 0.519 Volt verschieden war. Die Kette Kupferchlorür-Chlorsilber, welche besondere Reproduktionsschwierigkeiten bot, zeigte bei 150° in drei Exemplaren eine Übereinstimmung mit dem aus der THOMSONSchen Regel berechneten Wert bis auf 0.03 Volt, während die Temperatursteigerung bis 250° die Kraft der Kette zu vermehren und bis zu 0.06 Volt über den der THOMSONSchen Regel entsprechenden Wert zu erheben scheint.

Wir führen für die Chlorblei-Chlorsilberkette an

°C.	145	165	185	205	225	245	250	} Volt.
→	0.477	0.485	0.489	0.493	0.497	0.500	0.500	
←	0.478	0.484	0.486	0.490	0.491			

Alle kapillarelektrometrischen Ausschläge waren prompt und schnell. Die Temperaturen des Ölbadess wurden dabei äußerst langsam (je 10 Minuten pro 20°) geändert. Die Zahlen bei aufsteigender Temperatur sind regelmässiger als bei absteigender und scheinen einen Temperaturkoeffizienten

$$\frac{dE}{dt} = + 0.152 \text{ Millivolt pro } ^\circ\text{C.}$$

zu beweisen. Mit diesem Temperaturkoeffizienten berechnet sich die Änderung der Gesamtenergie zu 19445 cal.

Bei der Kupferchlorür-Chlorsilberkette fanden wir an einem Exemplar oberhalb 200° ganz konstant den Wert 0.149 Volt, der fast völlig genau der THOMSONSchen Regel entspricht und keinen Temperaturgang aufwies. Ein zweites Exemplar wies bei 150° C. 0.150 Volt auf, stieg aber beim Erhitzen auf 240° bis 0.187 Volt an. Ein drittes Exemplar setzte bei 160° mit der Kraft 0.178 Volt ein und stieg bis 0.219 Volt bei 250°, um beim Abkühlen auf 160° zu 0.181 Volt zurückzukehren.

Diese Versuche sind nur orientierende. Sie zeigen, daß wir leicht der THOMSONSchen Regel bis auf wenige Hundertstel Volt entsprechende Werte bei festen Daniellketten messen.

Wir nehmen an, daß die auffälligen Schwankungen bei der Chlorkupfer-Chlorsilberkette bei sorgfältigerem Studium verschwinden werden. Zeigt sich bei weiterer Beschäftigung mit dem Gegenstande in der Tat, daß manche solche feste Daniellketten meßbare Temperaturkoeffizienten haben, wie es die Beobachtungen am Chlorsilber-Chlorblei an die Hand gaben, so würde sich damit ein besonderes theoretisches Interesse verknüpfen, auf das wir uns nicht versagen wollen hier zum Schlusse hinzuweisen.

Nach HELMHOLTZ gilt bekanntlich für die freie Energie

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}, \quad (1)$$

wo A die freie Energie bei T Grad der absoluten Skala und Q die Wärmetönung bei derselben Temperatur ist. Diese Differentialgleichung ist leicht in die integrable Form zu bringen:¹

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = -\frac{Q}{T^2} \quad (2)$$

Die Integration von (2) ergibt uns

$$A = \text{konst. } T - T \int \frac{Q}{T^2} dT. \quad (3)$$

¹ Wir setzen

$$\frac{A}{T^2} = \frac{Q}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dA}{dT}$$

formen um in

$$-\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dA}{dT} = -\frac{Q}{T^2}$$

und ersetzen die linke Seite durch den identischen Ausdruck $\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT}$.

² Von dieser Formel pflegt man nicht direkt Anwendung zu machen, obwohl sie dazu sehr geeignet ist, sondern auf einem Umweg jene andere viel bekanntere Formel abzuleiten, die sich ergibt, wenn man VAN'T HOFFS Gleichung der Reaktionsisotherme bei ausgeglichenen Konzentrationen

$$A = RT \ln K$$

darin einsetzt. Man erhält dadurch, wie man sofort sieht

$$\frac{d(R \ln K)}{dT} = -\frac{Q}{T^2}$$

oder

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Wenn wir nun Q allgemein als Funktion von T ausdrücken wollen, so müssen wir setzen:

$$Q_T = Q_0 + \sigma' T + \sigma'' T^2 + \dots$$

wo $\sigma' + \sigma'' T + \dots$ die Differenz der mittleren spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Das liefert das Integral:

$$A = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - \dots \quad (4)$$

Dieser Gleichung (4) gebührt der Name der Reaktionsisochore, denn sie stellt uns für alle möglichen Temperaturen die freie Energie eines umkehrbaren, isothermen Umsatzes dar, welcher sich bei beliebigen, aber unveränderlichen Konzentrationen vollzieht.

Es ist bisher kein Fall bekannt, wo man nicht mit dem quadratischen Gliede für T abbrechen dürfte und wegen unserer ungenauen Kenntnis der spezifischen Wärmen auch abbrechen müßte. Selbst das quadratische Glied kann ohne Bedenken in allen bekannten Fällen vernachlässigt werden, wo man nicht über 600° C. hinausgeht.¹

Wir können dann schreiben:

$$A = \text{konst. } T - Q_0 - \sigma' T \ln T \quad (5)$$

Solange wir über die Eigenschaften der am Umsatz beteiligten Stoffe keine näheren Voraussetzungen machen, können alle Glieder der rechten Seite von Gleichung (4) oder (5) Volumen- bzw. Konzentrationsfunktionen sein. Führen wir die Annahme ein, welche der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisotherme zugrunde liegt, daß nämlich alle mit veränderlicher Konzentration am Umsatz teilnehmenden Stoffe dem Gasgrundgesetz folgen, so tritt eine große Vereinfachung ein. Der Einfluß der Konzentrationsänderungen beschränkt sich nämlich dann auf das erste Glied der Gleichung (4) bzw. (5) und wird erschöpfend dargestellt, indem wir die Konstante desselben durch den Ausdruck ersetzen:

¹ HABER und BRUNER (*Z. f. Elektrochem.* 10 (1904), 710) haben das quadratische Glied bei Berechnung der freien Energie der Knallgaskette berücksichtigt, um die Benutzung derselben Ausdrücke für höhere Temperaturen zu ermöglichen.

$$a = R \ln \frac{C_1'' n_1'' \times C_2'' n_2'' \times \dots}{C_1' n_1' \times C_2' n_2' \times \dots}$$

Hierbei bedeutet a eine neue Konstante, während das logarithmische Glied den bekannten Zusammenhang zwischen den Konzentrationen entstehender und verschwindender Stoffe und der freien Energie zum Ausdrucke bringt.¹ Die Erfahrung liefert nun noch eine weitere Vereinfachung. Denn das erste Glied von (4) bzw. (5) verschwindet, wie VAN'T HOFF² in einer höchst interessanten Untersuchung unlängst im Anschluß an TH. W. RICHARDS gezeigt hat, bei galvanischen Elementen mit Lösungen von ausgeglichenen Konzentrationen. Daraus ergibt sich, daß die Konstante a für galvanische Elemente Null³ ist.

Was nun das dritte Glied von (4) bzw. (5) anlangt, so verschwindet es, wenn das KOPPSche Gesetz von der Konstanz der Atomwärmen in den Verbindungen gilt. Die THOMSONSche Regel und ihre erfahrungsgemäße Gültigkeit für den festen Zustand sagen aus, daß bei festen Daniellketten sowohl das erste als das dritte Glied mit Wahrscheinlichkeit Null ist. Sollte sich bestätigen, daß auch feste Daniellketten einen meßbaren Temperaturkoeffizienten in gewissen Temperaturgebieten (Annäherung an den Schmelzpunkt des einen der Salze) haben können, so würde dies lehren, daß entweder das dritte oder das erste Glied von Null verschieden ist. Es besteht dann aber eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Abweichung beim dritten und nicht beim ersten Glied liegt und daß wir für solche Ketten setzen dürfen:

$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T, \quad (6)$$

¹ Vergl. die Erläuterung in BREDIGS Ausgabe der „Gesetze des chemischen Gleichgewichts von J. H. VAN'T HOFF“ (OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 110, S. 99 [1900]).

² BOLTZMANN-Festschrift, 1904, 233; Referat in *Z. f. Elektrochem.* 10, 640.

³ Herr JÜTNER v. JONSTORFF hat für diese Konstante, die er B nennt in *Z. anorg. Chem.* [40 (1904), 65] Werte mitgeteilt, die bei einer Reihe wichtiger Verbrennungsreaktionen gelten sollen. Bei der Berechnung ist aber ein Versehen untergelaufen, auf welches HABER und BRUNER (l. c.) aufmerksam gemacht haben. Es ist nämlich die Wärme, welche aufgewandt werden muß, um, sei es die entstehenden, sei es die verschwindenden Stoffe zu erwärmen, positiv statt negativ gerechnet. Demzufolge tritt die Differenz der spez. Wärmen mit unrichtigem Vorzeichen in die Gleichungen und Ausrechnungen ein. Offenbar besteht nach den Darlegungen VAN'T HOFFS eine Wahrscheinlichkeit, daß der Wert dieser Konstante auch für Gasreaktionen Null oder fast Null ist, womit allerdings die vorliegenden experimentellen Daten nicht im Einklang stehen.

analog den Betrachtungen, welche TH. W. RICHARDS und VAN'T HOFF für Zellen mit wässerigen Elektrolyten bei ausgeglichenen Konzentrationen angestellt haben. Die Messung der elektromotorischen Kraft unserer Daniellketten verspricht dann ein besonders feines Maafs für die Unterschiede der spezifischen Wärme abzugeben. Denn vergleichen wir den eben gegebenen Ausdruck (6) mit demjenigen, welcher für die Wärmen gilt:

$$Q_T = Q_0 + \sigma' T, \quad (7)$$

so erkennen wir leicht (durch Differentiation nach T), dafs die freie Energie sich mit der Temperatur im Verhältnis $1 + \ln T : 1$ stärker als die Wärmetönung ändert, wenn das Korrsche Gesetz nicht erfüllt ist. $\ln T$ ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur (18°C.) gleich $2.3 \log 298$, also gleich 5.7, und erreicht 6.67 bei 521°C. Welche Bedeutung eine genauere Kenntnis der spezifischen Wärmen hat, braucht aber schwerlich näher erläutert zu werden, da die Gleichung (4) ihre fundamentale Wichtigkeit für die Reaktionsenergie genügend deutlich macht.

Man hat sich in den letzten 15 Jahren vorzugsweise mit der Konstanten in Formel (4) befaßt, indem man die Betrachtung auf so enge Intervalle von T beschränkte, dafs man die Gröfse Q in (3) als konstant ansehen und ein bestimmtes Integral mit dieser Annahme bilden konnte. Dadurch erhielt man

$$A = Q + \text{konst. } T,$$

wo die Konstante, wie man durch Vergleich mit (1) sieht, die Bedeutung eines von der Temperatur unabhängigen Temperaturkoeffizienten erhält, dessen Beeinflussungen durch die Änderungen der Konzentration in immer neuen Fällen studiert wurden. In anderen Fällen hat man in (3) für A den Spezialwert $RT \ln K$ gesetzt, der bei ausgeglichenen Konzentrationen gilt und die daraus folgende Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

wiederum unter der Annahme, dafs Q sich mit der Temperatur nicht ändert, in engen Temperaturgrenzen bestimmt integriert. So ergab sich mit grofser experimenteller Fruchtbarkeit:

$$\ln \frac{K}{K'} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right).$$

Auf diese Weise konnte man die Massenwirkungen studieren, ohne sich um die spez. Wärmen zu kümmern.

Feste Ketten, deren freie Energie der Formel (6) entspricht, würden nun den unschätzbaren Vorteil haben, uns die Reaktionsenergie in einem einfachen, von den RICHARDS-VAN'T HOFFschen Beispiel verschiedenen Falle befreit von den Massenwirkungseinflüssen rein als Funktion der spezifischen Wärmen und der Temperatur zu liefern. Wir glauben, daß das Interesse an diesem Falle, das zurzeit noch ein wenig verbreitetes sein mag, rasch steigen wird. Scheint es doch, als ständen wir am Beginn einer Arbeitsperiode, in welcher die Beschäftigung mit den spezifischen Wärmen und dem zweiten und dritten Glied der Formel (4) nachdrücklich in den Vordergrund treten wird, während in den letzten 15 Jahren das Interesse an den Konzentrationseinflüssen, d. h. am ersten Gliede des Fundamentalausdruckes erdrückend überwogen hat. Wir weisen darauf hin, daß Herr VAN'T HOFF (l. c.) selbst diese neue Richtung inauguriert hat, indem er die Sätze über das bewegliche Gleichgewicht, welche er früher ohne Rücksicht auf die spezifischen Wärmen formuliert hatte, in diesem Jahre im Sinne der Formel (5) abgeändert hat.

So kommen unsere Versuche vielleicht gerade zurecht, um auf eine neue nützliche Arbeitsweise die physikalisch-chemische Aufmerksamkeit zu lenken.

Zusammenfassung.

Es wurde die Elektrolyse fester Elektrolyte ausgeführt.

Ätznatron ergab unter seinem Erstarrungspunkt mit ansehnlicher Stromausbeute (39—46 %) Natriummetall. Es zählt aber nur im uneigentlichen Sinne zu den festen Elektrolyten.

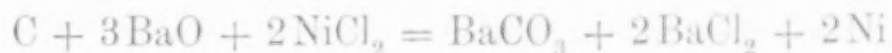
Einen echten festen Elektrolyten stellt das Chlorbaryum vor, welches meist 400° unter seinem Schmelzpunkte elektrolysiert wurde.

Ist dem Chlorbaryum Baryumkarbonat zugefügt, so entsteht an der Kathode in quantitativer Ausbeute Kohlenstoff, indem das Karbonat reduziert wird. Ist der Elektrolyt karbonatfrei, so entsteht quantitativ Baryumchlorür.

Diese Fälle sind die ersten, in welchen die elektrochemische Veränderung eines festen Elektrolyten an einer unveränderlichen Kathode quantitativ studiert und mit dem FARADAYSchen Gesetz in Einklang gefunden wurde.

Beide Veränderungen sind aufzufassen als Umsetzungen des vom Strom zuerst kathodisch gebildeten Baryums einerseits mit Baryumkarbonat, andererseits mit Baryumchlorid. Die Bildung des Baryumchlorürs aus Baryum und Baryumchlorid ist bekannt. Die Abscheidung von Kohlenstoff aus Baryumkarbonat haben wir mit Natrium leicht chemisch verwirklichen können. (Vorlesungsversuch.)

Die Gegenkraft bei der Elektrolyse festen Baryumchlorids läßt uns erkennen, daß Baryumchlorür neben Baryum während des Stromflusses an der Kathode besteht. Beim Unterbrechen des Stromes verschwindet das Baryum und die Kathode fällt auf den Wert des Potentials Baryumchlorür-Baryumchlorid. Mittels der THOMSONSchen Regel konnte aus diesen Potentialwerten die Bildungswärme des Baryumchlorürs aus den Elementen zu 115800 cal. abgeleitet werden. Die Kraft der umkehrbaren Kohlenstoffoxydation



liefs sich ebenfalls ermitteln und wurde bei dem nach der THOMSONSchen Regel zu 1.6 Volt berechneten Werte gefunden.

Ursprünglich reines Baryumchlorid lieferte kathodisch ebenfalls Kohlenstoff, wenn es zuvor im HEMPELSchen Ofen in Berührung mit Rauchgasen geschmolzen war. Die Ursache wurde in der Reaktion



gefunden. Dieselbe Wirkung von Kohlensäure und Sauerstoff wurde bei Chlorcalcium und Chlornatrium nachgewiesen. (Vorlesungsversuch.)

Es wurden zwei feste Daniellketten hergestellt und an ihnen gezeigt, daß die elektromotorische Kraft solcher Ketten gut meßbar und in naher Übereinstimmung mit dem aus der THOMSONSchen Regel abgeleiteten Wert ist.

Die theoretische Bedeutung solcher festen Daniellketten wurde dargelegt.

Karlsruhe, Chemisch-techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1904.

Über die Konstitution der Fluorvanadinverbindungen.

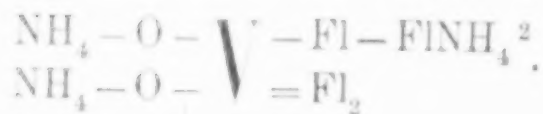
Von

P. MELIKOFF und P. KASANETZKY.

Vor zwei Jahren haben wir die Untersuchung sogenannter Doppelverbindungen des Vanadinoxyfluorids mit Fluorkalium und Fluorammonium $\text{VO}_2\text{Fl}_2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}_3\text{NH}_4\text{Fl}$ begonnen, die von E. PETERSENS¹ erhalten und genau untersucht waren. Bei unseren Untersuchungen hatten wir die Absicht, die Konstitution dieser Doppelverbindungen klar zu legen, welche verschieden aufgefasst werden kann, und zwar: entweder als Verbindung von Vanadinoxyfluorid mit Fluorkalium und Fluorammonium, oder als Kalium- und Ammoniumsalz der Ortovanadinsäure, in der ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor und das Hydroxyl durch ein Atom Fluor ersetzt sind:



und



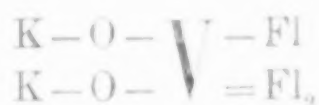
Bei der Annahme dieser letzteren Formel stützten wir uns auf die Fähigkeit des Fluors, in seinen Verbindungen Eigenschaften eines zweiwertigen Elementes zu zeigen.

Wir glaubten, dass es uns möglich sein würde, mittels der Untersuchung der Produkte der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf obengenannte Verbindungen ihre Konstitution klar zu legen. Wenn diese Verbindungen Doppelsalze von folgender Kon-

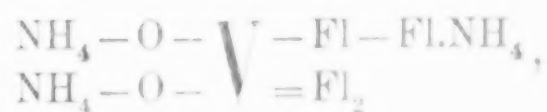
¹ Journ. prakt. Chem. [2] 40, 278.

² Z. anorg. Chem. 28, 242.

stitution sind: $\text{VO}_2\text{Fl}_2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}_3\text{NH}_4\text{Fl}$, so müßte, nach unserer Meinung, das Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation des Vanadinoxyfluorids zur Pervanadinsäure bewirken, Fluorkalium aber und Fluorammonium müßte entweder in Verbindung mit Pervanadinsäure verbleiben, oder in Form von Fluorkalium und Fluorammonium in äquivalenten Mengen abgespalten werden. Wenn jedoch die Verbindungen von Vanadinoxyfluorid mit Fluorkalium und Fluorammonium, Kalium- und Ammoniumsalze der Fluorvanadinsäure repräsentieren und folgende Konstitutionsformeln besitzen:



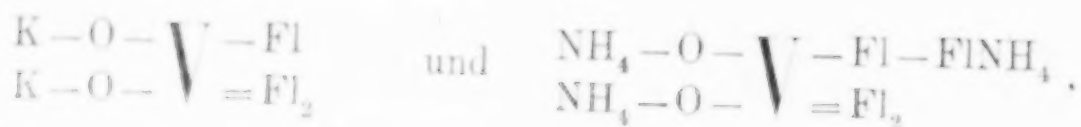
und



so würde die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die vollständige Abspaltung des Fluors bewirken und als Endprodukt würden wir Kalium- oder Ammoniumsalz der Pervanadinsäure erhalten.

Bei der Wahl des Wasserstoffsuperoxyds als Reagens, richteten wir uns erstens danach, daß Wasserstoffsuperoxyd sehr leicht mit Vanadinsäure reagiert, indem sich Pervanadinsäure bildet, zweitens danach, daß Wasserstoffsuperoxyd schwach ausgesprochene, nicht basische, sondern saure Eigenschaften besitzt, und schliesslich danach, daß Fluor schwach mit Vanadin gebunden ist und verhältnismäßig leicht abgespalten wird.

Bei unseren früheren Untersuchungen sind wir zu folgenden Resultaten gekommen. Bei wiederholter Einwirkung von schwachem (3%) Wasserstoffsuperoxyd auf das Kaliumsalz ist es uns gelungen, eine Substanz zu erhalten, in der das Verhältnis von Kalium zu Fluor folgendes war: $\text{K} : \text{Fl} = 6.6 : 1$, während in dem Ausgangsprodukte dieses Verhältnis: $\text{K} : \text{Fl} = 2 : 3$ war. Das Ammoniumsalz gab bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd analoge Resultate: im erhaltenen Produkte war das Verhältnis von Ammoniak zu Fluor: $\text{NH}_3 : \text{Fl} = 5 : 1$, während in dem Ausgangsprodukte das Verhältnis: $\text{NH}_3 : \text{Fl} = 3 : 4$ war. Diese schroffe Änderung des Verhältnisses zwischen Kalium und Fluor im Kaliumsalze und zwischen Ammoniak und Fluor im Ammoniumsalze hat uns zu dem Schlusse geleitet, daß die Doppelsalze $\text{VO}_2\text{Fl}_2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}_3\text{NH}_4\text{Fl}$ folgende Konstitution besitzen:



Unsere Versuche bei früheren Arbeiten, das Fluor vollständig zu verdrängen, sind nur deshalb mißglückt, weil wir kein starkes Wasserstoffsuperoxyd besaßen. Da wir jetzt aber 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zur Verfügung hatten und es uns daran gelegen war, das Fluor vollständig zu verdrängen, haben wir die Reaktion der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumsalz wiederholt. Das Ammoniumsalz war nach PETERSENS erhalten und enthielt 35.41% Fl (berechnet 35.68%). Wir hielten es für überflüssig, die Zwischenprodukte der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumsalz diesmal einer Untersuchung zu unterwerfen, was schon früher geschehen war, und analysierten die Substanz, welche nach der zehnmaligen Behandlung des Ammoniumsalzes mit 15% Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurde. Wir bemühten uns, die Substanz möglichst rasch zu isolieren, da die Reaktion sehr stürmisch verlief: es entwickelte sich stark ozonierter Sauerstoff, und die Superoxydverbindung wurde zerstört. Die Analyse zeigte, daß in der erhaltenen Substanz sich 1.07% Fluor befand. Fluor wurde nach der Methode von CAROT¹ bestimmt.

Es wurde 0.5656 g Substanz angewandt. Zum Titrieren wurde 3.2 ccm $\frac{1}{10}$ KOH verbraucht. Gefunden: 0.00608 g oder 1.07% Fluor.

Die erhaltene Substanz haben wir wieder der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd unterworfen. Nach weiterer fünfmaliger Behandlung mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd ist es uns gelungen, ein Produkt zu gewinnen, das kein Fluor enthielt.

Die erhaltene Substanz hat eine gelbe Farbe und besteht aus kleinen monoklinen Kristallen; sie ist leicht in Wasser löslich, wobei die Lösung alkalisch reagiert. Beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich Sauerstoff; bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure entwickelt sich stark ozonierter Sauerstoff. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

O (act.)	NH ₃	V
19.3%	14.63%	29.23%

0.2110 g Substanz gaben 28.5 ccm Sauerstoff (zu 0° und 760 mm red.). Gefunden: 0.070725 g = 19.3% Sauerstoff. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde 0.5516 g Substanz angewandt. Zum Titrieren

¹ G. ARN, Procédés de dosage, p. 145.

wurde 47.5 ccm $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 verbraucht. Gefunden: 0.08075 g = 14.63% Ammoniak.

Zur Bestimmung des Vanadiums wurde 0.5655 g Substanz angewandt. Gefunden: 0.2950 g V_2O_5 = 0.16533 g oder 29.23% Vanadium.

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs, Ammoniaks und Vanadiums zueinander drückt sich folgendermaßen aus:

$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} : \text{NH}_3 : \text{V} \\ 4.188 & 3 & 2 \end{array}$$

Das erhaltene Verhältnis zeigte, daß unser Produkt einen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Um eine einheitliche Substanz zu gewinnen, haben wir das oben beschriebene Produkt in schwachem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und wieder mittels einer großen Quantität von Alkohol gefällt.

Die so erhaltene Substanz haben wir während 1—2 Stunden über H_2SO_4 getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab folgende Resultate:

$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} & \text{NH}_3 & \text{V} \\ 19.16\% & 15.4\% & 30.48\% \end{array}$$

0.2580 g Substanz gaben 34.6 ccm act. Sauerstoff (zu 0° und 760 mm red.) = 0.0494434 g oder 19.16% Sauerstoff.

0.5628 g Substanz verbrauchten 5 ccm $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 . Gefunden: 0.0867 g oder 15.4% Ammoniak. 0.6532 g Substanz gaben 0.3552 g V_2O_5 . Gefunden: 0.19908 g oder 30.48% Vanadium. Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs, Ammoniaks und Vanadiums ist folgendes:

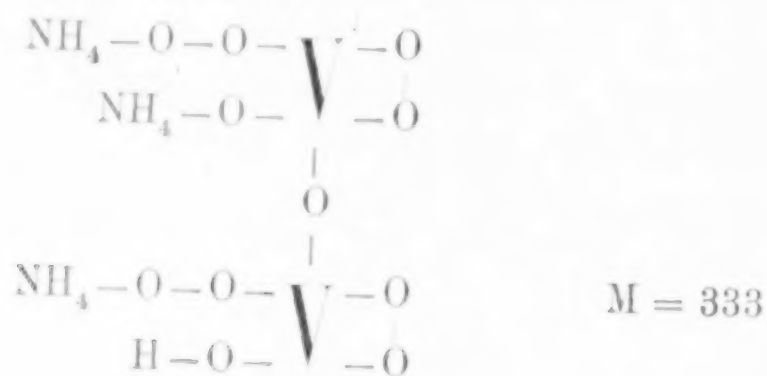
$$\begin{array}{ccc} \text{O (act.)} : \text{NH}_3 : \text{V} \\ 4 & 3 & 2 \end{array}$$

Das Hauptinteresse erweckt hierbei das Verhältnis zwischen dem Gehalt von Vanadium und Ammoniak. Aus diesem Verhältnis ist ersichtlich, daß zwei Atome Vanadium drei Molekülen Ammoniak entsprechen.

Diese Tatsache ist, unserer Meinung nach, maßgebend für die Erklärung der Konstitution der Substanz. Wenn das Ausgangsprodukt nicht diejenige Konstitution hätte, die wir ihm zugeschrieben haben, d. i.



so wäre es erstens nicht möglich, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd das gesamte Fluor abzuspalten, und zweitens hätten wir nicht das Ammoniumsalz der Pervanadinsäure erhalten. In dem Ausgangsprodukte entsprechen zwei Moleküle Ammoniak einem Atom Vanadium, und die vorgekommene Änderung in dem Verhältnisse von Vanadium zu Ammoniak erklärt sich dadurch, daß das Wasserstoffsuperoxyd eine schwache Säure ist und teilweise das Ammonium verdrängt, indem sich Ammoniumsuperoxyd bildet; auf gleiche Weise reagiert auch die gebildete Fluorwasserstoffsäure. Auf Grund der erhaltenen Resultate kann man das von uns gewonnene Produkt als ein Derivat der Pyropervanadinsäure von folgender Zusammensetzung betrachten:



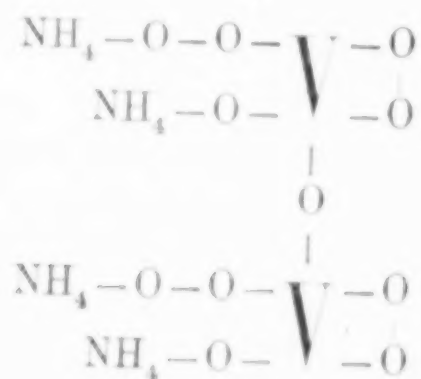
Berechnet:

O (act.)	: 19.22%
NH ₃	: 15.31%
V	: 30.63%

Gefunden:

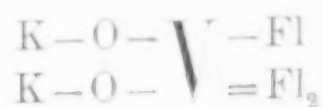
O (act.)	: 19.16%
NH ₃	: 15.4%
V	: 30.48%

Wir sind geneigt, dem erhaltenen Produkt obige Formel zuzuschreiben, um so mehr, da es MELIKOFF und PISSARJEWSKY¹ gelungen ist, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Metapervanadinsäure in Gegenwart von einem Überschuß von Ammoniak, das Ammoniumsalz der Pyropervanadinsäure von folgender Zusammensetzung zu erhalten:

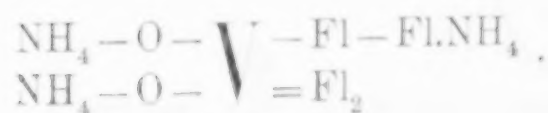


¹ Z. anorg. Chem. 19, 405.

Unsere erste Abhandlung hat eine Notiz von EPHRAIM¹ hervorgerufen. Die Konstitutionsformeln, die wir zum ersten Mal den Kalium- und Ammoniumsalzen der Fluorvanadinsäure gaben:

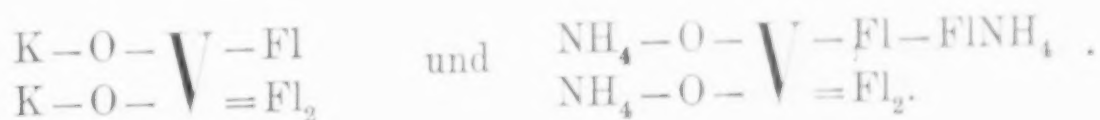


und



sind, seiner Meinung nach, richtig; die Erwägungen aber, welche uns bei der Erklärung der Konstitution dieser Salze leiteten, hält er für falsch, hauptsächlich deshalb, weil es uns nicht gelungen war, das Fluor vollständig abzuspalten. Jetzt fällt dieser Einwurf fort, da wir eine Substanz haben, die kein Fluor enthält.

Auf Grund früherer und letzterer Untersuchungen der Verbindungen des Vanadindioxyfluorids mit Fluorkalium und Fluor-
ammonium $\text{VO}_2\text{Fl}.2\text{KFl}$ und $\text{VO}_2\text{Fl}.3\text{NH}_4\text{Fl}$, sind wir zu dem Schluss gelangt, daß diese Verbindungen das Kalium- und Ammoniumsalz der Ortovanadinsäure repräsentieren, in welcher letzteren ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor und das Hydroxyl durch ein Atom Fluor ersetzt sind:



¹ *Z. anorg. Chem.* 35, 80.

Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur.

Von

A. GUTBIER.

Vor einiger Zeit habe ich zeigen können,¹ daß die unterphosphorige Säure unter bestimmten Bedingungen die Verbindungen von Selen und Tellur zu reduzieren imstande ist, und daß man die genannte Säure zur quantitativen Bestimmung beider Elemente benutzen kann.

Es erschien mir daher interessant, auch das Verhalten der phosphorigen Säure gegen die genannten Verbindungen zu untersuchen, zumal ich in der einschlägigen Literatur weiter keine Angaben gefunden habe, als eine Anmerkung in F. P. TREADWELLS vortrefflichem Lehrbuche,² laut welcher „selenige und tellurige Säure aus verdünnter, kalter salzsaurer Lösung nicht, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung gefällt werden.“

Die Resultate dieser Untersuchung seien daher im folgenden kurz mitgeteilt.

Orientierende Vorversuche zeigten zunächst, daß diejenigen Verbindungen, in welchen das Selen und das Tellur als sechswertige Elemente auftreten, d. h. also die Selensäure und die Tellursäure, durch die phosphorige Säure nur schwierig angegriffen und nicht vollständig reduziert werden; so färbte sich z. B. eine konzentrierte wässrige Lösung von Tellursäure auf Zusatz des genannten Reduk-

¹ A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **32**, 292 und A. GUTBIER und E. ROHN, *Z. anorg. Chem.* **34**, 448.

² F. P. TREADWELL, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Band, (1902), S. 180.

tionsmittels erst bei anhaltendem Erhitzen schwach braun, ohne daß ein Niederschlag erhalten werden konnte, und in einer verdünnten wässerigen Lösung trat auch nicht einmal diese geringfügige Reduktion, welche sich durch die Bildung von kolloidalem Tellur bemerkbar machte, auf.

In der niedrigeren Oxydationsstufe dagegen, d. h. bei Verwendung von seleniger und telluriger Säure, tritt unter bestimmten Bedingungen sehr rasch Reduktion und quantitative Abscheidung eines Niederschlages ein, wenn man nämlich in salzsaurer, stark konzentrierter Lösung und in der Siedehitze arbeitet.

In alkalischen und neutralen Lösungen erfolgt wohl auch beim Kochen Reduktion, aber dieselbe geht nur bis zur Bildung der entsprechenden Hydrosole, und ein Niederschlag kann nur erhalten werden, wenn die Lösung nachträglich noch mit konzentrierter Salzsäure angesäuert wird.

Zur Ausführung der Bestimmungen habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

1. Selen.

Eine genau abgewogene Menge von seleniger Säure resp. von Selendioxyd wurde in einem, mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, in wenig Wasser gelöst und mit 5–10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt; dann wurde die Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten konzentrierten wässerigen Lösung von phosphoriger Säure gemischt und zum Sieden erhitzt.

Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich zunächst gelbbrot und dann dunkelrot, bis plötzlich unter anhaltendem Kochen die Abscheidung des Selens begann, welches sich in Gestalt seiner schwarzen kristallinen Modifikation zu Boden setzte; nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde durch Zugabe von neuen Mengen des Reduktionsmittels auf quantitative Fällung geprüft und schließlich wurde der Niederschlag durch einen vorher bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platintiegel nach NEUBAUER filtriert, mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Filtrat und Waschwasser wurden gereinigt und nach dem Einkochen nochmals auf quantitative Fällung geprüft: in keinem Falle konnte noch Selen nachgewiesen werden.

Die Analysen selbst ergaben folgende Resultate:

1. 0.2952 g H_2SeO_3 ergaben 0.1811 g Se.
2. 0.2897 g H_2SeO_3 ergaben 0.1780 g Se.
3. 0.1882 g H_2SeO_3 ergaben 0.1141 g Se.

Berechnet für H_2SeO_3 :

61.27 % Se

Gefunden:

1. 61.49 % Se
2. 61.44 % Se
3. 60.64 % Se.

4. 0.1102 g SeO_2 ergaben 0.0779 g Se.

5. 0.3204 g SeO_2 ergaben 0.2274 g Se.

6. 0.2525 g SeO_2 ergeben 0.1788 g Se.

Berechnet für SeO_2 :

71.19 % Se

Gefunden:

4. 71.14 % Se
5. 71.00 % Se
6. 70.84 % Se.

2. Tellur.

Die genau abgewogene Menge von Tellurdioxyd wurde wiederum in einem bedeckten Becherglase in 20 % iger Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von phosphoriger Säure versetzt; bei dem Erhitzen des Reaktionsgemisches trat zunächst auch Färbung der Flüssigkeit und dann Abscheidung des Niederschlages ein; nachdem der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hatte, wurde wieder die Prüfung auf quantitative Fällung ausgeführt und dann wurde das abgeschiedene Tellur durch einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten NEUBAUER-Tiegel abfiltriert, mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und schließlich bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden unter Zugabe von phosphoriger Säure auf ein geringes Volumen eingedampft: es zeigte sich, daß die Filtrate von den Bestimmungen 9 und 10 vollkommen tellurfrei waren; bei den Analysen 8, 11 und 12 war die zurückgehaltene Tellurmenge nicht wägbare, während sie bei Analyse 7 0.0130 g betrug.

Gefunden wurden folgende Zahlen:

7. 0.1727 g TeO_2 ergaben 0.1372 g Te.
8. 0.2083 g TeO_2 ergaben 0.1656 g Te.
9. 0.1333 g TeO_2 ergaben 0.1067 g Te.
10. 0.2436 g TeO_2 ergaben 0.1939 g Te.
11. 0.3034 g TeO_2 ergaben 0.2412 g Te.
12. 0.2006 g TeO_2 ergaben 0.1605 g Te.

Berechnet für TeO_2 :

79.95 % Te

Gefunden:

7. 79.49 % Te
8. 79.50 % Te
9. 80.10 % Te
10. 79.60 % Te
11. 79.52 % Te
12. 80.00 % Te.

Aus den mitgeteilten Analysen ist es ersichtlich, daß die phosphorige Säure unter den angegebenen Bedingungen mit Erfolg zu der gewichtsanalytischen Bestimmung von Selen und Tellur herangezogen werden kann.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, November 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Über die Trisulfoxyarsensäure.

Von

LEROY W. McCAY und WILLIAM FOSTER.

Die vor etwa 16 Jahren gemachte Entdeckung, daß die Monosulfoxyarsensäure¹ im freien Zustande bestehen kann, sowie die bald darauf folgende Beobachtung von PREIS², daß es auch eine Disulfoxyarsensäure gibt, machten es höchst wahrscheinlich, daß eine Trisulfoxyarsensäure zu existieren vermag. Versuche, diese Trisulfoxyarsensäure zu isolieren, sind schon von McCAY³, von WEINLAND und LEHMANN⁴, und von FOSTER⁵ angestellt worden. In seiner letzten Abhandlung über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure hat sogar McCAY⁶, da es ihm gelang, in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösungen von Arsensäure Disulfoxyarsensäure in kleinen Mengen zu entdecken, die (wenigstens vorübergehende) Existenz der Trisulfoxyarsensäure angenommen, und zwar um den komplizierten Gang der betreffenden Reaktion möglichst vollständig klarzulegen. Wenn auch die Ergebnisse der zahlreichen Versuche von FOSTER⁷ nicht völlig übereinstimmend sind, so zeigen sie doch ohne Zweifel, daß bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein in Wasser suspendiertes Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 Atome) eine Verbindung gebildet wird, deren Schwefelgehalt zwischen dem der Disulfoxyarsensäure und der Sulfarsensäure liegt. In der Hoffnung, etwas bessere Resultate zu er-

¹ *Am. Chem. Journ.* 10, 459.

² *Lieb. Ann.* 257, 184.

³ *Z. anorg. Chem.* 25, 467.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 26, 334.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 37, 59.

⁶ *Z. anorg. Chem.* 29, 49.

⁷ FOSTER l. c.

halten, beschlossen wir, die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf frisch gefälltes Arsenpentasulfid zu untersuchen.

Unsere Versuche ergeben, daß die Trisulfoxyarsensäure wirklich existieren kann, wenigstens in Form ihrer Salze. Werden letztere mit Mineralsäuren behandelt, so zerfällt die in Freiheit gesetzte Säure sofort, und zwar in Schwefelwasserstoff, Wasser und Arsenpentasulfid.

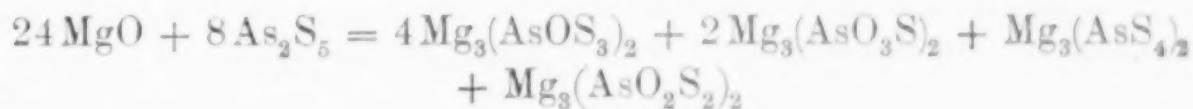
Mit der Entdeckung der Trisulfoxyarsensäure wird die Reihe der zwischen Arsensäure und Sulfarsensäure liegenden Sulfoxyarsensäuren vervollständigt:

1. Arsensäure, H_3AsO_4 .
2. Monosulfoxyarsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$.
3. Disulfoxyarsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$.
4. Trisulfoxyarsensäure, H_3AsOS_3 .
5. Sulfarsensäure, H_3AsS_4 .

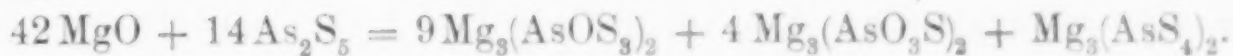
A. Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf Arsenpentasulfid.

Frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes, Arsenpentasulfid wird bei Gegenwart von Magnesiumoxyd vollständig zersetzt und in Lösung gebracht. Die Umsetzung ist nach einigen Minuten beendet, oder sie vollzieht sich erst nach Stunden, je nach den Versuchsbedingungen, unter denen der Vorgang stattfindet. Solche Bedingungen sind: eine innige Vermengung der reagierenden Substanzen durch Reiben mit Wasser im Mörser, ein nachheriges andauerndes Schütteln der Flüssigkeit und die Temperatur. Vollzieht sich die Reaktion bei Zimmer- oder niedriger Temperatur, so ist das übrigbleibende Magnesiumoxyd stets weiß und die Lösung farblos oder schwach gelblich gefärbt. Die weiterhin zu beschreibenden Versuche lassen erkennen, daß die Lösung große Mengen Magnesiumtrisulfoxyarsenat, kleine Mengen Magnesiummonosulfoxyarsenat und Magnesiumsulfoxyarsenat und wahrscheinlich sehr kleine Mengen Magnesiumdisulfoxyarsenat enthält.

Folgende Gleichungen, auf deren Genauigkeit aber kein besonderer Anspruch gemacht wird, liefern ein ungefähres Bild der verwickelten Verhältnisse:

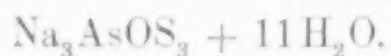


oder



Der ersten Gleichung gemäß enthält die Lösung alle vier Magnesiumsalze, während nach der zweiten kein Disulfoxyarsenat, aber ein großer Überschuss von Trisulfoxyarsenat darin vorhanden ist. Sämtliche Versuche lassen erkennen, daß der Vorgang durch die letzte Gleichung am besten dargestellt wird. Die Reaktion scheint eine höchst komplizierte zu sein, und zurzeit ist es unmöglich, die mannigfachen Wechselwirkungen der Substanzen durch eine Gleichung genau zu veranschaulichen. Soviel steht fest, bei der Reaktion entsteht immer ein großer Überschuss des trisulfoxyarsensauren Salzes. Da es nicht gelang, die Magnesiumsalze in fester Form zu isolieren, so wurden sie im allgemeinen in die entsprechenden Natriumverbindungen, welche sich leicht mittels Alkohols gewinnen lassen, übergeführt.

a) Tertiäres Natriumtrisulfoxyarsenat.



Versuch 1. Ungefähr 45 g Magnesiumoxyd und 26 g frisch gefälltes Arsenpentasulfid¹ wurden mit etwas Wasser im Mörser zu einem zarten Schlamm zusammengerieben, und der Schlamm wurde mit 800 ccm Wasser in eine Flasche gespült. Nachdem das Gemenge 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 18° gestanden hatte, war die Reaktion vollendet, denn die gelbe Farbe des Sulfids war nicht mehr zu erkennen, und das übrigbleibende Magnesiumoxyd war rein weiß. Das in Lösung übergegangene Magnesium wurde sodann mit einem Überschuss von Natriumhydroxyd als Magnesiumhydroxyd gefällt, das Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumhydroxyd durch Filtration entfernt, das Filtrat mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Lösung in den Eisschrank gestellt. Allmählich schieden sich federige Kriställchen aus, die nach Verlauf von einigen Stunden sich in schöne, farnkrautähnliche Formen verwandelt hatten. Bei der ersten Kristallisation wurden ungefähr 30 g dieser schönen Kristalle erhalten. Das mit 50 prozentigem Alkohol gewaschene Salz wurde in 375 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung mit etwas Strontiumchlorid versetzt, um

¹ Das bei sämtlichen Versuchen angewandte Arsenpentasulfid wurde durch Zersetzen von Natriumsulfarsenat mittels Salzsäure bereitet.

Das Natriumsulfarsenat wurde in großer Menge und reiner Form nach einer von FRESSENIUS eingeführten Methode dargestellt. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 192.

etwaige kleine Mengen von Monosulfoxyarsensäure zu entfernen. Nach 12 Stunden hatte sich ein kleiner Niederschlag gebildet, welcher die Reaktionen der Monosulfoxyarsensäure zeigte. Das Filtrat vom Natriumstrontiummonosulfoxyarsenat mit Baryumchlorid in Überschuß versetzt, gab einen schweren, silberglänzenden flimmernden Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser 22 g wog. Der Gehalt dieses Salzes an Baryum wurde sodann bestimmt, und das übrigbleibende Material durch 15 Minuten langes Erhitzen am Wasserbad mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsulfatlösung zersetzt. Nach 20 Stunden wurde das Baryumsulfat abfiltriert. Das Filtrat, mit einem gleichen Volumen Alkohol vermischt, lieferte nach langem Stehen im Eisschrank 7 g der zierlichen, farnkrautähnlichen Kristalle. Sie wurden mit 50 prozentigem Alkohol ausgewaschen, durch Fließpapier abgepresst und möglichst schnell durch Fächeln getrocknet.

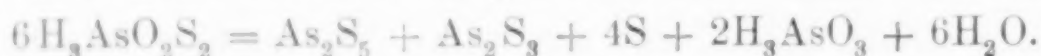
Das Salz war rein weiß. Seine verdünnte Lösung, in der Kälte mit einigen Tropfen von WEINLANDS Reagenz versetzt, gab sofort keine Reaktion. Sulfosalz war also nicht vorhanden. Beim Stehenlassen wurde die Lösung bald gelblich und trübe. Wenn die mit einigen Tropfen von WEINLANDS Reagenz versetzte Lösung des Salzes annähernd zum Kochen erhitzt wurde, schied sich fast augenblicklich ein voluminöser, orangeroter Niederschlag aus ihr heraus. Lösungen von Disulfoxyarsenaten, mit WEINLANDS Reagenz versetzt, reagieren auch träge; allein solche Lösungen trüben sich erst nach Stunden, und nach dem Erhitzen zum Kochen muß man sie ein Weilchen stehen lassen, ehe der wahre Niederschlag von Antimon-sulfid sich auszuschcheiden anfängt. In der Lösung eines Trisulfoxyarsenats verursacht das WEINLANDSche Reagenz schon bei 70° die Entstehung des orangeroten Niederschlags. Um das Verhalten des Salzes gegen Baryumchlorid zu untersuchen, wurden Lösungen, die (1) 0.01 g, (2) 0.03 g, (3) 0.05 g und (4) 0.1 g der Verbindung in 10 ccm aufgelöst enthielten, mit Baryumchlorid versetzt und heftig geschüttelt. Nach vielstündigem Stehen war Lösung (1) unverändert, Lösung (2) war trübe, aus Lösung (3) hatte sich ein kleiner und aus Lösung (4) ein recht bedeutender, kristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Diese Versuche liefern auch den Beweis, daß keine ansehnliche Menge von Disulfoxyarsenat mit den farnkrautähnlichen Kristallen beigemengt sein könnte, denn sogar eine Lösung von 0.01 g Natriumdisulfoxyarsenat in 10 ccm Wasser aufgelöst, mit Baryumchlorid versetzt und heftig geschüttelt, gibt binnen einigen Minuten

einen Niederschlag, und eine Lösung von 0.02 g des Salzes in 10 ccm Wasser und auf gleiche Weise geprüft, liefert fast augenblicklich einen Niederschlag.

Eine verdünnte Lösung des Salzes, mit Salzsäure stark angesäuert, gab sogleich einen gelben Niederschlag und zu gleicher Zeit entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom gelben Niederschlag blieb längere Zeit ganz klar und trübte sich höchst schwach beim Kochen. Disulfoxyarsensaures Salz war also nicht vorhanden, sonst hätte sich das Filtrat beim Stehen, resp. beim Kochen, stark gelb getrübt. Das Vorhandensein irgend einer bedeutenden Menge Monosulfoxyarsenat war auch ausgeschlossen, denn eine solche Beimischung würde im Filtrat vom Arsensulfid eine rasche und ansehnliche Fällung von Schwefel verursacht haben. Es hat sich herausgestellt, daß eine Lösung eines Trisulfoxyarsenats, mit viel Salzsäure versetzt und in einer dicht verschlossenen Flasche (um das Entweichen des Schwefelwasserstoffs zu verhindern) 24—36 Stunden lang aufbewahrt, eine Zersetzung erleidet, welche sich genau durch die folgende Gleichung ausdrücken läßt:



Das unter gleichen Umständen stattfindende Verhalten eines Disulfoxyarsenats wurde schon vor einigen Jahren von McCAY¹ beobachtet:



Das Salz verwitterte rasch in einer trockenen und heißen Atmosphäre. Im Arbeitszimmer und in einem verkorkten Glasröhrchen aufbewahrt, wurde es schon nach Verlauf einiger Tage strohgelb und reagierte dann auf Sulfosalz. Später wurde beobachtet, daß man es wochenlang intakt erhalten kann, wenn man es im dicht verschlossenen Rohr und im Eisschrank aufbewahrt.

Analyse.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:

Na	15.22%
As	16.50 „
S	21.16 „
H ₂ O	43.60 „

Gefunden:

15.73%
16.79 „
20.10 „
43.11 ² „

¹ Z. anorg. Chem. 29, 49.

² Das Salz wurde mit vorher geglühtem Bleioxyd vorsichtig gemengt und

Der Gehalt an Schwefel ist allerdings zu niedrig, aber die anderen Resultate sind zufriedenstellend.

Das Filtrat von den 30 g Salz, mit mehr Alkohol versetzt und stark abgekühlt, lieferte eine weitere Kristallisation von etwa 3 g. Mit den vorher erwähnten Reagentien geprüft, gaben Lösungen dieses Präparats keine Reaktionen auf Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat. Es enthielt 20.6% Schwefel und 43.5% Wasser.

Versuch 2. Der vorläufige Teil dieses Versuches wurde, wie bei 1. angegeben, ausgeführt. Nachdem das Magnesium mit Natriumhydroxyd als Magnesiumhydroxyd gefällt und dieses abfiltriert war, lieferte das mit Alkohol vermischte Filtrat 25 g des weissen, kristallisierten Salzes. Sein Verhalten gegen WEINLANDS Reagenz, Salzsäure und Baryumchlorid stimmte vollständig mit jenem beim ersten Präparate beobachteten überein.

Analyse.

Na	15.56 %
As	16.92 „
S	20.06 „
H ₂ O	43.37 „

Der Gehalt an Schwefel ist auch in diesem Fall zu niedrig. Das Salz enthielt höchst wahrscheinlich sehr kleine Mengen Monosulfoxyarsenat, die sich mit Strontiumchlorid schwer nachweisen lassen.

Versuch 3. Vorläufiger Teil wie bei 1. Die die reagierenden Substanzen enthaltende Flasche blieb 7 Stunden lang bei 18° stehen, worauf die mittels Natriumhydroxyds von Magnesium befreite Flüssigkeit in zwei Teile geteilt wurde. Der erste Teil wurde mit viel Alkohol vermischt und die Temperatur der Lösung möglichst schnell erniedrigt. Die aus der Flüssigkeit anschliessenden Kristalle waren rein weiss und gaben keine Reaktionen auf Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:
S 21.16 %

Gefunden:
20.95 %

das Gemenge in einer langen, engen, gegen die Mitte mit einer Kugel versehenen und an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre stark erhitzt. Das in der Kugel verdichtete Wasser wurde direkt gewogen. *Am. Journ. Sc.* 48 (1894), 31.

Der zweite Teil wurde auch mit viel Alkohol vermischt, aber einer langsamen Kristallisation unterworfen. Ausbeute etwa 13 g Salz. Analysenresultate weiter unten.

8 g des Salzes wurden in 125 ccm einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd (1:400) aufgelöst und daraus mittels Alkohols gefällt. Wieder wurden farnkrautähnliche Kristalle erhalten.

Analyse.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:		Direkt gewonnenes Salz	Umkristallisiertes Salz
Na	15.22 %	15.58 %	15.60 %
As	16.50 „	16.71 „	16.78 „
S	21.16 „	20.26 „	20.70 „
H ₂ O	43.60 „	43.19 „	42.78 „

Versuch 4. Vorläufiger Teil wie vorher. Die das Gemenge enthaltende Flasche blieb 5 Stunden lang bei 18° stehen. Ein Teil des von Magnesiumhydroxyd befreiten Filtrats, mit viel Alkohol versetzt und schnell abgekühlt, lieferte 10 g Salz.

Eine Schwefelbestimmung ergab 20.8%, eine Wasserbestimmung 43.0%.

7 g dieses Präparats wurden in 110 ccm der verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd aufgelöst und wie gewöhnlich mit Alkohol gefällt. Ausbeute 4 g. Das Salz war sehr rein, denn eine Schwefelbestimmung ergab 21.31%. Das übrig bleibende Material wurde wieder in der verdünnten Lauge aufgelöst und mit Alkohol gefällt.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
S 21.16 %	21.25 %

Versuch 5. Das Arsenpentasulfid und Magnesiumoxyd (die bei 1. angegebenen Mengen) wurden mit Eiswasser übergossen und bei 0° zu einem dünnen Brei zusammengerieben. Die gelbe Masse wurde sodann mittels Eiswassers in eine Flasche gespült und die beschickte Flasche im Eisschrank stehen gelassen, bis die Reaktion vollendet war. Die von Magnesium mittels Natriumhydroxyds befreite Flüssigkeit, mit Strontiumchlorid versetzt, gab nach längerem Stehen einen kleinen kristallinen Niederschlag von Natriumstrontiummonosulfoxyarsenat. Er wurde abfiltriert und das im Filtrat vorhandene Strontium mit Ammoniumkarbonat entfernt. Aus

der so erhaltenen Lösung wurde, wie auf vorher angegebene Weise, ein Präparat erhalten, welches bei der Analyse einen Schwefelgehalt von 21.02% zeigte.

Versuch 6. Ein inniges Gemenge von 45 g Magnesiumoxyd und 30 g frisch gefälltem Arsenpentasulfid wurde, wie schon oben angegeben, behandelt und mit 800 ccm in eine Flasche gespült. Der Versuch wurde im Freien bei starker Winterkälte gemacht. Nach Verlauf von mehreren Stunden war die Reaktion vollendet. Die vom Magnesium mittels Natriumhydroxyds befreite Lösung lieferte, mit Alkohol vermischt, 40 g Natriumtrisulfoxyarsenat. Das Salz wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung, behufs Abscheidung des beigemengten Monosulfoxyarsenats, mit Strontiumchlorid versetzt. Erhalten 0.7 g Natriumstrontiummonosulfoxyarsenat. Wieder wurde das in Lösung vorhandene Strontium mit Ammoniumkarbonat gefällt und das Trisulfoxyarsenat mittels Alkohols gewonnen. Ausbeute, bei der ersten Kristallisation, 15 g. Das Präparat wurde mit 50% igem Alkohol gut ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst und zwölf Minuten lang bei 22° getrocknet. Eine Schwefelbestimmung ergab 20.5%, eine Wasserbestimmung 43.5%.

Versuch 7. Dieser Versuch war im allgemeinen eine Wiederholung von 6. Das zuerst erhaltene Salz aber wurde umkristallisiert und der Kristallanschuß schon nach einer Stunde abfiltriert. Die Kristalle waren rein weiß und zeigten trotz des raschen Anschießens das für sie so charakteristische farnkrautähnliche Aussehen. Wie die Analyse zeigt, war das Präparat sehr rein:

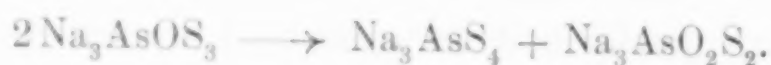
Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.22%	15.65%
As 16.50 „	16.54 „
S 21.16 „	21.17 „

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche führen ohne weiteres auf die Formel $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ ¹ für das tertiäre Salz der Trisulfoxyarsensäure.

Es wurde schon bemerkt, daß das Natriumtrisulfoxyarsenat unbeständig sei. Wahrscheinlich zerfällt es in Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat. Jedenfalls lassen sich diese Verbindungen nach-

¹ Ein Salz von gleicher Zusammensetzung wurde schon einmal von FOSTER erhalten. Er stellte es dar durch Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel. *Z. anorg. Chem.* 37, 64.

weisen, nachdem die Zersetzung längere Zeit vor sich gegangen ist. Die Spaltung läßt sich vielleicht durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Das Vorhandensein von Monosulfoxyarsenat im gelb gewordenen Salz wurde auch festgestellt, allein die Menge, die gefunden wurde, war sehr gering. Die wichtigsten Beziehungen zwischen den Säuren des Arsens, von der Arsensäure bis zur Sulfarsensäure, erkennt man am besten aus der Betrachtung folgender Tabelle:

Säure	Zustand der Säure	Tertiäres Natriumsalz	Natriumsalz (Lösung) + HCl	Natriumsalz (Lösung) + 2 ccm WEINLANDS Reagenz	Natr (L)
Arsensäure H_3AsO_4	Weisse kristallinische Substanz	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$	—	—	e verdün entsteht Nied
Monosulfoxyarsensäure $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$	Nur in verdünnter Lösung bekannt	$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$ weisse Kristalle beständig	Trübt sich unter Schwefelabscheidung, besonders beim Erhitzen	L. von 0.03 g in 10 ccm H_2O , zum Kochen erhitzt, trübe nach 3 Minuten. Später sehr kleiner Niederschlag	e verdün entsteht kristallini s
Disulfoxyarsensäure $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$	Nur in sehr verdünnter Lösung bekannt	$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$ weisse Kristalle beständig	H_2S und, beim Stehen, gelber Niederschlag ($\text{As}_2\text{S}_5 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$)	L. von 0.03 g in 10 ccm H_2O , zum Kochen erhitzt, trübe nach 1 Minute. Später bedeutender Niederschlag	von 0.0 10 liefer dengläm s
Trisulfoxyarsensäure H_3AsOS_3	Nicht in Lösung bekannt	$\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11 \text{H}_2\text{O}$ weisse Kristalle unbeständig	$\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$ sofort in der Kälte	L. von 0.03 g in 10 ccm H_2O , auf 75° erhitzt, liefert einen schweren, orangefarbenen Niederschlag	von 0.0 10, beim übung. in 10 cc keinen l Nied
Sulfarsensäure H_3AsS_4	Nicht in Lösung bekannt	$\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$ schwachgelbliche Kristalle	$\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$ sofort in der Kälte	Sehr verdünnte Lösungen geben sofort einen orangefarbenen Niederschlag	entstel s

Der Stufengang der Eigenschaften ist höchst interessant. Die Trisulfoxyarsensäure schaltet sich in die Reihe ein, gerade wie es die Theorie voraussagt.

Wie schon erwähnt, wurden bei der Darstellung des tertiären Natriumtrisulfoxyarsenats die die Magnesiumsalze enthaltenden Lösungen direkt mit Natriumhydroxyd behandelt, und das Gemisch von Magnesiumoxyd und Magnesiumhydroxyd durch Filtration entfernt. Da nun sämtliche Filtrate große Mengen Trisulfoxyarsenat, aber nur kleine Mengen Monosulfoxyarsenat und höchstens Spuren von Disulfoxyarsenat enthielten, so schien es vorteilhaft, einen dieser weissen, schleimigen, voluminösen Niederschläge einer Untersuchung zu unterwerfen.

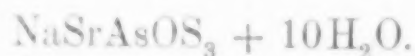
	Natriumsalz (Lösung) + BaCl ₂	Natriumsalz (Lösung) + SrCl ₂	Natriumsalz (Lösung) + Mg—Mixtur	Natriumsalz (Lösung) + AgNO ₃	Schwefel- gehalt im Natrium- salz
verdünnter Lösung entsteht ein weißer Niederschlag	Es entsteht ein weißes Nieder- schlag	Es entsteht ein weißes, kristallin. Niederschlag	Es entsteht ein braunroter Nieder- schlag	—	
verdünnter Lösung entsteht ein weißer, kristallinischer Nieder- schlag	Es entsteht ein weißes kristallin. Niederschlag (Würfel)	Es entsteht kein Niederschlag	Es entsteht ein schwarzes Nieder- schlag	7.28 %	
von 0.03 g in 10 ccm erhitzt, liefert sofort einen glänzenden Nieder- schlag	Es entsteht kein Niederschlag	„	„	14.61 %	
von 0.03 g in 10 ccm erhitzt, 10, beim Stehen, eine Lösung. 1. von 0.05 g in 10 ccm H ₂ O einen kleinen kristallinischen Niederschlag	„	„	„	21.16 %	
entsteht kein Nieder- schlag	„	„	„	30.78 %	

Zu diesem Zweck wurde er anhaltend mit Wasser gewaschen, und zwar bis das Waschwasser, mit Salzsäure angesäuert, sich nur schwach trübte. Er enthielt immer noch Sulfoxyarsenat, vielleicht im basischen Zustande, denn wenn ein Teil davon in Salzsäure aufgelöst wurde, schied sich Schwefel aus der Lösung aus, und das Filtrat vom Schwefel, mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte sofort einen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid. Dieses Verhalten deutete auf die Anwesenheit von Monosulfoxyarsenat.

Das Vorhandensein von Monosulfoxyarsenat wurde in der Tat durch Kochen eines Teils des Niederschlages mit verdünnter Natronlauge und Versetzen der vom Magnesiumhydroxyd befreiten Flüssigkeit mit Strontiumchlorid bestätigt. Die nach vielstündigem Stehen der Lösung sich ausscheidenden würfelförmigen Kristalle von Natriumstrontiummonosulfoxyarsenat sind für die Monosulfoxyarsensäure charakteristisch.

Ein Gehalt an Disulfoxyarsenat liefs sich nicht mit Sicherheit feststellen.

b) Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat.



7 g frisch gefälltes Arsenpentasulfid wurden mit überschüssigem Magnesiumoxyd und Wasser, wie vorher angegeben, behandelt. Die Magnesiumsalze wurden mittels Natriumhydroxyds in die entsprechenden Natriumverbindungen übergeführt und die etwa vorhandene Monosulfoxyarsensäure durch Versetzen der Lösung mit Strontiumchlorid gefällt. Die vom Niederschlag getrennte Lösung wurde sodann mit mehr Strontiumchlorid und mit Alkohol vermischt und abgekühlt, wobei ein weisses, kristallisiertes Salz ausfiel. Es wurde zwei- bis dreimal mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol vollständig ausgewaschen. Das Trocknen geschah bei 18°, und zwar durch Abpressen zwischen Fließpapier und Fächeln. Da die Verbindung schon nach Verlauf von 20 Minuten anfang, strohgelb zu werden, so wurde sie gleich nach dem Trocknen in ein dicht zu verschliessendes Röhrchen gebracht und im Eisschrank aufbewahrt. Das Präparat gab keine Reaktion auf Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat.

Analyse.

Berechnet für $\text{NaSrAsOS}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$:

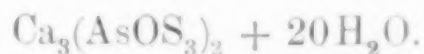
Na	4.82 %
Sr	18.37 „
As	15.69 „
O	3.31 „
S	20.12 „
H ₂ O	37.69 „
	<hr/> 100.00 %

Gefunden:

5.10 %
18.37 „
15.65 „
4.02 „ (Diff.)
19.76 „
37.10 ¹ „
<hr/> 100.00 %

Nachdem die Verbindung mehrere Tage lang im Eisschrank gestanden hatte, wurde sie wieder weiß, und eine wässrige Lösung davon, mit WEINLANDS Reagenz geprüft, gab eine schwache Reaktion auf Sulfosalz. Nach wochenlangem Stehen wurde sie nochmals gelb, und das Vorhandensein von anderen Sulfoxyarsenaten liefs sich darin nachweisen.

c. Tertiäres Calciumtrisulfoxyarsenat.



Um dieses Salz darzustellen, wurden 8 g der Natriumverbindung in 120 ccm vorher ausgekochten Wassers aufgelöst, die Lösung wurde mit 100 ccm einer halbnormalen Lösung von Calciumchlorid versetzt, mittels Eiswassers abgekühlt und mit Alkohol vermischt. Nach einstündigem Stehen bei 0° schieden sich Büschel von weißen, nadelförmigen Kristallen aus der Lösung aus.

Analyse.

Berechnet für $\text{Ca}_3(\text{AsOS}_3)_2 + 20\text{H}_2\text{O}$:

Ca	14.1 %
As	17.5 „
S	22.5 „
H ₂ O	42.2 „
O	3.7 „
	<hr/> 100.0 %

Gefunden:

13.9 %
17.3 „
21.8 „
41.6 „
—

Die gefundenen Zahlen stimmen nur annähernd mit den berechneten überein, doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß wir es hier mit dem Calciumsalze der Trisulfoxyarsensäure zu tun haben.

¹ Die Probe wurde mit Bleioxyd und Borax gemengt, und das Wasser nach der Methode von PENFIELD bestimmt. *Am. Journ. Sc.* 48 (1894), 31.

d) Die Wechselwirkung zwischen Baryumsalzen und Natriumtrisulfoxyarsenat.

Baryumchlorid bewirkt in Lösungen von Natriumtrisulfoxyarsenat einen weissen, kristallinen Niederschlag, der jenem von Baryumdisulfoxyarsenat täuschend ähnlich sieht, und zuerst war die Annahme seine Zusammensetzung liefse sich durch die Formel $\text{Ba}_3(\text{AsOS}_3)_2$ oder NaBaAsOS_3 ausdrücken. Versuche aber lassen erkennen, daß die Verbindung keiner dieser Formeln entspricht, daß sie vielmehr eine recht komplizierte Struktur besitzt.

Versuch 1. Eine Lösung von Natriumtrisulfoxyarsenat wurde mit Baryumchlorid versetzt und der entstandene seidenglänzende Niederschlag abfiltriert. Er wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Substanz war rein weiss, bestand aus kleinen Kristallen und schien sehr beständig zu sein. Sie gab alle die für die Trisulfoxyarsensäure charakteristischen Reaktionen.

Analyse.

0.5877 g des Salzes wurden mit rauchender Salpetersäure oxydiert. Erhalten 0.444 g BaSO_4 . Das Filtrat vom letzterem, mit BaCl_2 versetzt, lieferte weiter 0.4381 g BaSO_4 . Dies zeigte, daß das in der Verbindung vorhandene Baryum etwas mehr als dazu hinreichte, die Hälfte des Schwefels zu binden, ein Ergebnis welches eher auf die Formel $\text{Ba}_3(\text{AsOS}_3)_2$ als auf die Formel NaBaAsOS_3 hindeutete; denn nimmt man an, die Zusammensetzung des Salzes sei durch die letztgenannte Formel ausgedrückt, so hätte das Baryum bei der Oxydation ein Drittel des Schwefels gebunden, während zwei Drittel des Schwefels in Lösung hätten bleiben sollen. Folgende Prozentgehalte wurden gefunden:

Ba	44.47 %
As	17.67 „
S	20.62 „
H ₂ O	9.86 „

Eine Bestimmung des Natriums wurde nicht gemacht.

Ein Salz von der Formel $\text{Ba}_3(\text{AsOS}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ müßte folgende prozentische Zusammensetzung besitzen:

Ba	47.02 %
As	17.11 „
S	21.94 „
H ₂ O	10.28 „

Die oben angegebenen Gehalte an Arsen und Wasser stimmen genügend mit dem berechneten überein, jene an Baryum und Schwefel sind zu niedrig.

Die Annahme, die Verbindung sei das tertiäre Salz der Trisulfoxyarsensäure, mit irgend einer schwer zu entfirmenden Verunreinigung gemengt, wurde natürlich aufgestellt; allein weitere Versuche liefern den Beweis, daß die Voraussetzung eine unzulängliche war.

Versuch 2. 30 g Natriumtrisulfoxyarsenat wurden aufgelöst und mit Baryumchlorid gefällt. Ausbeute 30 g Baryumsalz.

Analyse.

Ba	44.21 %
As	17.81 „
S	21.12 „
H ₂ O	10.11 „ (Mittel von mehreren Bestimmungen).

Diese Zahlenwerte stimmen recht gut mit den vorher gefundenen überein.

Ein Teil dieses Salzes wurde mit 95%igem Alkohol gut ausgewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

Analyse.

Ba	43.95 %
Na	2.18 „
As	17.18 „
S	20.58 „
H ₂ O	10.11 „

Die Verbindung enthielt also etwa 2% Natrium. Eine zweite Portion wurde mit Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, hierauf getrocknet und analysiert.

Analyse.

Ba	43.89 %
Na	1.95 „
As	17.36 „
S	20.71 „
H ₂ O	9.80 „

Dabei hatte die Verbindung keine nennenswerte Veränderung erlitten.

Das übrigbleibende Material wurde sodann mehrere Wochen lang mit viel Wasser behandelt, getrocknet und analysiert.

Analyse.

Ba	44.19 %
Na	1.90 „
As	16.91 „
S	20.86 „

Versuch 3. 5 g Natriumtrisulfoxyarsenat (20.5 % Schwefel enthaltend) wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst, und die Lösung wurde mit derjenigen Menge Baryumchlorid versetzt, die notwendig war, zwei Drittel des Natriums zu ersetzen.

Der schön kristallinische Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Analyse.

Ba	44.22 %
Na	2.11 „
As	17.65 „
S	21.54 „

Auch hier stimmen die Zahlenwerte mit den vorher angegebenen recht gut überein.

Versuch 4. 2.5 g Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat wurden in 60 ccm frisch ausgekochten und abgekühlten Wassers aufgelöst und mit 1.3 g Baryumchlorid, in 25 ccm Wasser aufgelöst, vermischt. Ausbeute 1 g Salz.

Analyse.

Ba	44.34 %
Na	2.01 „
As	17.45 „
S	21.05 „

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den oben angegebenen ist höchst bemerkenswert.

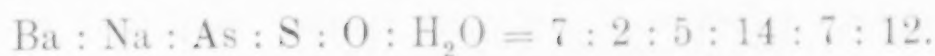
Zusammenstellung.

Ba	Na	As	S	H ₂ O
44.47 %	— %	17.67 %	20.62 %	9.86 %
44.21 „	— „	17.81 „	21.12 „	10.11 „
43.95 „	2.18 „	17.18 „	20.58 „	10.11 „
43.89 „	1.95 „	17.36 „	20.71 „	9.80 „
44.19 „	1.90 „	16.91 „	20.86 „	— „
44.22 „	2.11 „	17.65 „	21.54 „	— „
44.34 „	2.01 „	17.44 „	21.05 „	— „
44.18 %	2.03 %	17.43 %	20.92 %	9.97 %

Durchschnitt.

Ba	44.18 %
Na	2.03 „
As	17.43 „
S	20.92 „
H ₂ O	9.97 „
O	5.47 „
	100.00 %

Es ergibt sich das ungefähre Verhältnis:



Die Formel für das Salz wäre also $\text{Ba}_7\text{Na}_2\text{As}_5\text{S}_{14}\text{O}_7 + 12\text{H}_2\text{O}$. Es entspricht keiner der bekannten Sulfoxyarsensäuren, und doch gibt es, wie schon bemerkt, sämtliche für die Trisulfoxyarsensäure charakteristischen Reaktionen.

Berechnet für $\text{Ba}_7\text{Na}_2\text{As}_5\text{S}_{14}\text{O}_7 + 12\text{H}_2\text{O}$:

Ba	44.53 %
Na	2.13 „
As	17.36 „
S	20.78 „
H ₂ O	10.01 „
O	5.19 „
	100.00 %

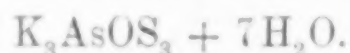
Gefunden:

44.18 %
2.03 „
17.43 „
20.92 „
9.97 „
5.47 „
100.00 %

Da die Substanz von schöner kristallinischer Beschaffenheit ist, und da sämtliche Analysen mehrerer unter veränderten Bedingungen

dargestellten Präparate in auffallender Weise miteinander übereinstimmen, so kann sie kaum ein Gemenge sein. Über die Struktur sind wir aber noch im Dunkeln.

e) Tertiäres Kaliumtrisulfoxyarsenat.



Versuch 1. Arsenpentasulfid und Magnesiumoxyd wurden mit Wasser, wie schon angegeben, behandelt, aber in diesem Fall wurde das in Lösung übergegangene Magnesium mit Kaliumhydroxyd gefällt. Das Filtrat von Magnesiumoxyd und Magnesiumhydroxyd, mit Alkohol vermischt und auf 0° abgekühlt, lieferte ein gelbes Öl, welches bei einer Temperatur von -30° zu einer kristallinen Masse erstarrte. Die Kristalle waren gelb, aber rein, denn mit WEINLANDS Reagenz, Baryumchlorid und Salzsäure gaben sie nur die Reaktionen auf Trisulfoxyarsensäure.

Versuch 2. 6 g Arsenpentasulfid und 10 g Magnesiumoxyd wurden mit 200 ccm Wasser behandelt. Nach Verlauf von 20 Minuten war die Reaktion vollendet, worauf das in Lösung übergegangene Magnesium mit Kalilauge gefällt wurde. Das nach dem Versetzen der Lösung mit Alkohol sich abscheidende Öl wurde mittels eines Scheidetrichters möglichst vollständig von der überschwimmenden Flüssigkeit getrennt, in 100 ccm Wasser aufgelöst, und die erhaltene Lösung mit einer 10 %igen Lösung von Baryumchlorid vermischt. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und analysiert. Er enthielt 28.8 % Baryum. 3 g dieser Verbindung, mit der berechneten Menge einer Natriumsulfatlösung zersetzt, lieferten eine Flüssigkeit, aus der mittels Alkohols 1.5 g Natriumtrisulfoxyarsenat gewonnen wurde.

Analyse.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.22 %	16.07 %
As 16.50 „	16.74 „
S 21.16 „	21.42 „

Das Kaliumsalz der Trisulfoxyarsensäure war also in der ursprünglichen Lösung vorhanden.

Versuch 3. 10 g Arsenpentasulfid angewendet. Vorläufiger Teil des Versuches wie vorher. Die das Öl enthaltende Flasche

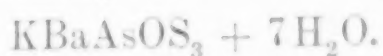
blieb über Nacht im Freien bei einer Temperatur von -10° stehen. Während dieser Zeit hatte sich das Öl zum größten Teil in eine kristallinische Masse umgewandelt. Bei der Anwendung einer Kältemischung, aus Schnee und Kochsalz bestehend, gelang es, die Kristallisation zu vollenden. Das Abfiltrieren, Auswaschen (mit verdünntem Alkohol) und Trocknen wurden im Freien bei einer Temperatur von -6° vorgenommen. Ausbeute 6 g Salz von schwach gelber Farbe.

Analyse.

Berechnet für $K_3AsOS_3 + 7H_2O$:	Gefunden:
K 27.27%	27.21%
As 17.41 „	17.08 „
S 22.33 „	22.00 „
H ₂ O 29.28 „	28.30 „
O 3.71 „	—
100.00%	

Ein Teil des Präparates in einem dicht verschlossenen Röhrchen wochenlang im Freien (bei Winterkälte) aufbewahrt, wurde wieder flüssig.

f) Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat.



Eine Lösung von 3 g Kaliumtrisulfoxyarsenat in 40 ccm frisch ausgekochten und abgekühlten Wassers wurde mit einer 10%igen Lösung von Baryumchlorid versetzt und einige Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen. Ausbeute 1.5 g kleiner, aber dicker Kristalle von schwach gelber Farbe.

Berechnet für $KBaAsOS_3 + 7H_2O$:	Gefunden:
K 7.99%	8.03%
Ba 28.05 „	28.07 „
As 15.31 „	15.00 „
S 19.63 „	18.76 „
H ₂ O 25.83 „	25.60 „
O 3.19 „	—
100.00%	

B. Die Einwirkung von Baryumkarbonat auf Arsenpentasulfid.

Frisch gefälltes Arsenpentasulfid und Baryumkarbonat wurden in einer Flasche mit Wasser übergossen und durch heftiges Schütteln des Gefäßes möglichst innig durcheinander gemengt. Selbst bei langer Einwirkung des Wassers fand keine Reaktion statt.

Nachdem aber das Gemenge 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt war, verursachte WEINLANDS Reagenz, zu einer filtrierten und abgekühlten Probe hinzugesetzt, einen kleinen Niederschlag, der beim Erwärmen auf etwa 75° sich zu einer voluminösen, orangefarbenen Fällung vermehrte. Ein anderer Teil der Lösung, mit Salzsäure versetzt, lieferte einen gelben Niederschlag. Die dem noch unzersetzten Gemenge von Arsenpentasulfid und Baryumkarbonat überschwimmende Flüssigkeit enthielt also neben Sulfarsenat eine ansehnliche Menge Trisulfoxyarsenat. Das Gemenge wurde 12 Stunden lang wieder auf dem Wasserbade erhitzt und das Unlösliche sodann abfiltriert. Die Lösung, mit Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht, mit etwas Natriumsulfat versetzt und von Baryumsulfat getrennt, wurde mit Alkohol vermischt und längere Zeit bei 0° stehen gelassen. Unter den angeschossenen Kristallen waren viele farnkrautähnliche Formen zu erkennen. Das Präparat war aber ein Gemisch, denn bei seiner qualitativen Untersuchung liefs sich aufer der Trisulfoxyarsensäure auch das Vorhandensein von anderen Sulfoxyarsenaten nachweisen. Eine Schwefelbestimmung ergab 18.4%.

Diese Reaktion diente dazu, die schon längst gehegte Meinung zu bestätigen, dafs bei der Einwirkung von alkalisch reagierenden Substanzen auf Arsenpentasulfid die Trisulfoxyarsensäure nur dann in ergiebiger Menge gebildet wird, wenn die Basen schwach sind, resp. wenn die Alkalien in sehr verdünnter Lösung angewendet werden.

C. Die Einwirkung von Ammoniumhydroxid auf Arsenpentasulfid.

Folgender Versuch wurde angestellt, um die Einwirkung von verdünntem Ammoniumhydroxyd auf einen grofsen Überschufs von Arsenpentasulfid klar zu legen.

Ein grofses überschüssiges Arsenpentasulfid wurde bei 10° mit verdünntem Ammoniumhydroxyd übergossen. Nach Verlauf von 20 Minuten wurde viel fein verriebener Asbest in die das Gemenge

enthaltende Flasche gebracht, das Ganze heftig und andauernd geschüttelt und das Unlösliche abfiltriert. Das schwach gelbe Filtrat, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, mit Alkohol vermischt und im Eisschrank fünf Stunden lang stehen gelassen, lieferte 4 g Salz.

Den Ergebnissen der qualitativen und quantitativen Analyse gemäß war es reines Trisulfoxyarsenat.

Analyse.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.22%	15.27%
As 16.50 „	16.69 „
S 21.16 „	20.63 „
H ₂ O 43.60 „	43.48 „

D. Die Einwirkung von verdünnter Natriumhydroxydlösung auf einen grossen Überschuss von Arsenpentasulfid.

Etwa 8 g frisch gefälltes Arsenpentasulfid wurden mit einer Lösung von 1.5 g Natriumhydroxyd in 145 ccm Wasser behandelt. Nach 20 Minuten langem Schütteln des Gemenges wurde das unangegriffene Arsenpentasulfid abfiltriert, das schwach gelbe Filtrat mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und aus ihm mittels Alkohols ein Salz gefällt, welches, wie die Analyse zeigte, das tertiäre Natriumtrisulfoxyarsenat war.

Analyse.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Na 15.22%	15.57%
As 16.50 „	16.71 „
S 21.16 „	20.51 „

Die bei der Einwirkung von verdünntem Ammoniumhydroxyd und Natriumhydroxyd auf einen grossen Überschuss von Arsenpentasulfid erhaltenen Lösungen waren immer neutral gegen Lakmus und gaben mit Baryumchlorid versetzt, selbst nach langem Stehen, keine Niederschläge. Nachdem sie aber mit Natronlauge stark alkalisch gemacht waren, lieferten sie die erwarteten Fällungen. Die Lösungen enthielten saure Salze, die mit Baryumchlorid keine unlöslichen Verbindungen eingehen.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung eines großen Überschusses von Magnesiumoxyd auf in Wasser suspendiertes, frisch gefälltes Arsenpentasulfid löst sich das Sulfid auf, und zwar unter Bildung von Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Trisulfoxyarsenat. Wahrscheinlich wird auch Disulfoxyarsenat in kleiner Menge gebildet, aber das Hauptprodukt der Reaktion ist Trisulfoxyarsenat. Durch Überführung der Magnesiumsalze in die entsprechenden Natriumverbindungen läßt sich das weiße, kristallinische, tertiäre Natriumtrisulfoxyarsenat leicht mittels Alkohols gewinnen. Dieses Salz hat die Formel $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$. Es ist im Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. Die Spaltungsprodukte sind dem Anschein nach Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat. Im dicht verschlossenen Röhrchen und im Eisschrank aufbewahrt, bleibt es wochenlang intakt.

2. Versetzt man eine Lösung von Natriumtrisulfoxyarsenat mit Strontiumchlorid im Überschufs, vermischt sie mit Alkohol und kühlt sie ab, so entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat, $\text{NaSrAsOS}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das Salz löst sich in Wasser. Es ist unbeständig, denn im Verlauf der Zeit wird es gelb.

3. Eine Lösung von Natriumtrisulfoxyarsenat mit Calciumchlorid, in Alkohol aufgelöst, versetzt, liefert Büschel von weißen, nadelförmigen Kristallen, deren Zusammensetzung dem tertiären Calciumtrisulfoxyarsenat $\text{Ca}_3(\text{AsOS}_3)_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das Salz ist unbeständig.

4. Bei der Wechselwirkung zwischen Lösungen von tertiärem Natriumtrisulfoxyarsenat, resp. Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat etc. und Baryumchlorid entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag, welcher derkomplizierten Zusammensetzung, $\text{Ba}_7\text{Na}_2\text{As}_5\text{O}_7\text{S}_{14} + 12\text{H}_2\text{O}$, entspricht. Die Substanz ist schwerlöslich in Wasser und sehr beständig.

5. Wird das Magnesiumsalz der Trisulfoxyarsensäure mittels Kalilauge in die entsprechende Kaliumverbindung übergeführt und letztere aus der filtrierten Lösung durch Hinzufügen von Alkohol gefällt, so erhält man sie in Form eines gelben Öles, welches erst nach längerem Stehen bei -20° in den kristallinischen Zustand übergeht. Das Salz hat eine schwachgelbe Farbe, es ist unbeständig und besitzt die Formel $\text{K}_3\text{AsOS}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

6. Baryumchlorid bewirkt in Lösungen von Kaliumtrisulfoxyarsenat einen Niederschlag von Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat

$\text{KBaAsOS}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. Die Kristalle sind strohgelb, klein, aber dick und ziemlich beständig.

7. Bei der Einwirkung von Lösungen von schwachen Basen und von verdünnten Lösungen von starken Basen auf einen großen Überschufs von Arsenpentasulfid werden auch bedeutende Mengen Trisulfoxyarsensäure gebildet.

Das Entstehen großer oder kleiner Mengen dieser Säure bei der Einwirkung von Alkalien auf Arsenpentasulfid scheint irgendwie mit der Konzentration des Hydroxylions zusammenzuhängen. Ist diese Konzentration sehr gering, so findet man das Trisulfoxyarsenat im Überschufs, ist sie beträchtlich, so werden überwiegend Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat gebildet.¹

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2471. — *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 459 und **26** (1901), 322.

Princeton, N. J., Department of General Chemistry, 20. Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1904.

Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch.

Von

F. W. KÜSTER.

Das käufliche Natriumhydroxyd ist für viele Zwecke zu unrein, sowohl bei präparativen, wie namentlich bei analytischen Arbeiten macht sich der nie fehlende Gehalt an Karbonat, an Aluminiumhydroxyd und anderen Verunreinigungen störend bemerkbar. Namentlich in der Acidimetrie ist der Kohlensäuregehalt sehr unangenehm, indem der Farbumschlag der Indikatoren durch die Gegenwart des Karbonats ganz außerordentlich an Schärfe einbüßt. Fachgenossen, die, wie die große Mehrzahl, bisher immer nur mit käuflichem Natrium- resp. Kaliumhydroxyd gearbeitet haben, werden beim Arbeiten mit wirklich reinem Natriumhydroxyd überrascht sein über die Exaktheit des Farbumschlages bei der Titration.¹

Bedarf man nur kleinerer Mengen von ganz reinem Natriumhydroxyd, so kann man dasselbe leicht dadurch herstellen, daß man metallisches Natrium — am besten als Draht oder Band — in einer Platin- oder Silberschale in einem abgeschlossenen Raum, z. B. in einem Exsikkator über Wasser zerfließen läßt.² Jedoch geht das ziemlich langsam, da das Metall bald von der höchst konzentrierten Lauge bedeckt wird und dann nur sehr träge reagiert. Vor dem direkten Behandeln irgend größerer Mengen Natrium mit Wasser in der einen oder anderen Weise muß aber dringend gewarnt werden, denn es ist bekannt, daß hierbei nur zu leicht auch bei Verwendung blanker Natriumbarren furchtbare Explosionen erfolgen, deren Wesen noch nicht aufgeklärt ist, die aber vielleicht auf das Vorhandensein von

¹ Vergl. hierzu F. W. KÜSTER u. MAX GRÜTERS, *Z. anorg. Chem.* **35**, 454 ff.

² Vergl. W. OSTWALD, „Grundlinien“, S. 484; OSTWALD-LUTHER, „Physikochemische Messungen“, S. 424 ff.

Natriumkarbiden zurückzuführen sind. In meinem Laboratorium sind in früheren Jahren trotz größter Vorsicht kurz hintereinander zwei derartige Explosionen erfolgt, die leicht Menschenleben hätten kosten können.

Aus Natrium hergestelltes Natriumhydroxyd ist nun zwar im Handel zu haben, wenn auch zu einem sehr hohen Preise. Als ich aber vor einigen Jahren für einen bestimmten Zweck größere Mengen reinen Natriumhydroxyds bedurfte, liefs ich mir dies käufliche Produkt aus mehreren renommierten Fabriken kommen, fand jedoch, dafs es im Durchschnitt nicht viel weniger, ja in einem Falle sogar mehr Karbonat enthielt, als das käufliche mit Alkohol gereinigte Präparat. Ich stellte deshalb eine Vorrichtung zusammen, die ohne nennenswerten Arbeitsaufwand kontinuierlich und selbsttätig ein absolut reines Natriumhydroxyd aus Natrium zu sehr billigem Preise und in solchen Mengen liefert, dafs dadurch der laufende Bedarf eines größeren Laboratoriums gedeckt werden kann.

Eine recht grofse Schale mit flachem Boden (Kristallisierschale) aus Glas, Porzellan oder glasiertem Ton (Durchmesser z. B. 50 cm) füllt man einige Zentimeter hoch mit Wasser. In die Mitte kommt eine niedrige, weithalsige Flasche (Tiegel oder Schale) aus Platin, Silber oder Nickel¹ von 500—1000 ccm Inhalt, darüber ein recht grofser, unten geschlossener Trichter, der aus dem käuflichen Nickeldrahtgewebe gebogen wird. Den Trichter trägt ein Dreifufs so, dafs seine Spitze sich einige Zentimeter über der Flaschenöffnung befindet.

In den Drahtnetztrichter wird eine größere Zahl von Natriumbarren gelegt (mehrere Hundert Gramm), von denen die Kruste heruntergeschnitten ist. Über Trichter und Flasche wird dann eine grofse Glasglocke gestürzt, die einen nur wenig kleineren Durchmesser hat, als die Schale. Damit die Glocke nicht fest auf dem Boden der Schale aufsteht, werden einige Glasstäbe untergelegt. Das Wasser schließt dann den Raum in der Glocke nach außen hin ab.

Das Natrium beginnt nun sofort zu zerfliefsen, was man daran merkt, dafs Wasserstoff in gleichmäfsigen grofsen Blasen durch das Wasser entweicht. Das entstandene Natriumhydroxyd tropft als sehr konzentrierte, öldicke Lösung in die Flasche. Da so die Oberfläche des Natriums immer frei bleibt, geht die Reaktion ungestört fort,

¹ Nickelflaschen beliebiger Form und Gröfse fertigt preiswert aus chemisch reinem Nickel die bekannte Firma Krupp in Berndorf.

bis das Natrium verbraucht ist. Auf dem Drahtnetz bleiben die nie fehlenden Unreinigkeiten des Natriums zurück, eine schmierige Masse. Deshalb erhält man auf diesem Wege noch reinere Natronlauge, als ob man das Natrium direkt in die Schale tut, in der sich die Lauge sammelt.

Die erhaltene Lauge ist etwa vierzig prozentig und absolut rein. Will man die Vorsicht übertreiben, so kann man dem Sperrwasser des Apparates zum noch vollständigeren Fernhalten des Kohlendioxyds etwas Natronlauge zusetzen. Das Sperrwasser wird in dem Maße, wie es verdunstet, nachgefüllt. Ist das Natrium verbraucht, so reinigt man den Drahtnetztrichter, ehe man ihn neu beschickt. Die in der Flasche angesammelte Natronlauge gießt man bei dieser Gelegenheit in die etwa 2 l fassenden Vorratsflaschen aus Reinnickel. Die Größenverhältnisse wird man so wählen, daß die Lauge aus einer Natriumbeschickung die Auffangeflasche etwa zu $\frac{2}{3}$ anfüllt.

Bezüglich der Kosten des so gewonnenen Natriumhydroxyds ist folgendes zu sagen: Nach KAHLBAUMS neuester Preisliste kostet 1 kg Natrium 4.50 M., 1 kg Natriumhydroxyd aus Natrium 9 M., 1 kg Natriumhydroxyd mit Alkohol gereinigt 2.60 M. Da 1 kg Natrium 1.74 kg Natriumhydroxyd liefert, so kostet von letzterem 1 kg 2.60 M., also genau so viel, wie das käufliche, mit Alkohol gereinigte, das aber in Hinblick darauf, daß es ja nicht hundertprozentig ist, sogar noch teurer ist, als das selbst aus Natrium gewonnene, absolut reine. Es ist deshalb unbedingt rationeller, sich die Natronlauge selbst aus Natrium herzustellen, als das mit Alkohol gereinigte oder gar das fast viermal teurere, aus Natrium gewonnene Produkt zu kaufen. In meinem Laboratorium wird deshalb seit etwa vier Jahren der ganze Bedarf an reiner Natronlauge für analytische und präparative Zwecke in der geschilderten Weise aus metallischem Natrium hergestellt, und dabei ist der Apparat so leistungsfähig, daß er zeitweise außer Betrieb bleiben kann. Ich folge deshalb gern der Aufforderung mehrerer Fachgenossen, welche die Vorrichtung bei mir im Betriebe sahen, die Vorteile derselben durch Veröffentlichung allgemein zugänglich zu machen.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Band 41. (Schlussheft des 41. Bandes.)

Heft 3.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
G. BODLÄNDER - Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-
Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London,
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karls-
ruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W.
KÜSTER-Clausthal, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDE-
LEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, A. PICCINI-Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W.
BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-
Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 8. Oktober 1904. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 4.50.

Inhalt.

	Seite
F. Kunschert, Untersuchung komplexer Zinksalze	337
F. Kunschert, Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyan- kalium	359
J. Koppel, Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate. Mit 2 Figuren und 2 Tafeln im Text	377
F. Haber und St. Tolloczko, Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Ver- änderungen bei festen Stoffen. Mit 5 Figuren im Text	407
P. Melikoff und P. Kasanetzky, Über die Konstitution der Fluor- vanadinverbindungen	442
A. Gutbier, Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quanti- tativen Bestimmung von Selen und Tellur	448
LeRoy W. McCay und William Foster, Über die Trisulfoxyarsen- säure	452
F. W. Küster, Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch	474
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 41.	

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

F. W. Küster, M. Grütters, W. Geibel, Über die Festlegung des Neu-
tralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen. II. Mitt. (15. Sept. 1904.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittlung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist die Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

